JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 161 · HEFT 8–10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. von EULER-Stockholm / F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau / H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn / B. RASSOW-Leipzig
W. RÖHRS-Berlin / R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag / E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 12. Januar 1943

INHALT

Seite

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock.

G. V. Schulz und Gertrud Sing: Über den Anstieg der spezifischen Viscosität makromolekularer Lösungen im Bereich kleiner Konzentrationen. Mit 1 Abbildung 161

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Riga, Lettland. Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis.

B. Jirgensons: Über die Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung. Mit 5 Abbildungen 181

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Institutes der Universität Freiburg/Br.

H. Staudinger, W. Döhle und O. Heick: Über topochemische Reaktionen der Cellulose. 309. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen 191

H. Staudinger und W. Döhle: Über Inklusionscellulosen. 310. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Mit 2 Abbildungen 219

Manuskripte sind zu senden an

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 161, Heft 8—10 **12. Januar 1943**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

Über den Anstieg der spezifischen Viscosität makromolekularer Lösungen im Bereich kleiner Konzentrationen [1])

Von **G. V. Schulz** und **Gertrud Sing**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Oktober 1942)

Eine früher angegebene Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl Z_η aus Messungen bei beliebigen Konzentrationen wird durch Viscositätsmessungen an Polyisobutylenen, Polymethacrylsäureestern, Polystyrolen und Polyoxyundecansäuren bestätigt. Es ergibt sich, daß die in der Gleichung vorkommende Konstante K_η, die den Anstieg der η_{sp}/c-Werte mit der Konzentration erfaßt, innerhalb ihrer Streugrenzen unabhängig von der Art des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, dem Molekulargewicht und anscheinend auch von der Molekülverzweigung ist. Hierdurch ergibt sich eine sehr einfache Methode, aus Messungen bei Konzentrationen, in denen die η_{sp}/c-Werte bereits erheblich über ihrem Grenzwert für verschwindende Konzentration liegen, die Z_η-Werte zu berechnen. — Einige Fragen über den Begriff der Grenzkonzentration und die gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle werden erörtert.

I. Fragestellung und Methode

Zur raschen und bequemen Charakterisierung eines makromolekularen Stoffes benutzt man zweckmäßig die Viscositätserhöhung, die er in einem Lösungsmittel hervorruft, und die, wie Staudinger und Mitarbeiter [2]) an zahleichen Beispielen zeigten, mit Größe und Gestalt seiner Moleküle in engem Zusammenhang steht. Um eine einfache Kennzahl für den Stoff zu erhalten, dividiert man seine spezifische Viscosität η_{sp} (d. h. die relative Viscosität der Lösung vermindert um 1) durch die

[1]) 15. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. 14. Mitteilung: J. prakt. Chem. **161**, 147 (1942).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (2. Aufl.), Braunschweig 1942.

Konzentration c. Der Ausdruck η_{sp}/c erweist sich aber leider schon in geringen Konzentrationen als konzentrationsabhängig, so daß man, um eine reine Stoffkonstante zu erhalten, noch einen Grenzübergang zur Konzentration $c = O$ zu machen hat. Man definiert demgemäß als Viscositätszahl eines Stoffes den Ausdruck

$$Z_\eta = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}, \tag{1}$$

zu dessen Ermittlung im allgemeinen eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Konzentrationen gemacht werden muß.

Man hat vorgeschlagen[1]), als Grenzwert den Ausdruck

$$\left[\frac{d\,\eta_{sp}}{d\,c}\right]_{c \to 0} \quad \text{bzw.} \quad \left[\frac{d \ln \eta_r}{d\,c}\right]_{c \to 0} \tag{2}$$

zu verwenden. Dieser Grenzwert ist mit dem durch (1) definierten übereinstimmend. Indessen geht man bei der praktischen Ermittelung des Grenzwertes nicht von den Differentialquotienten (2) aus, die nur sehr ungenau aus den Messungen ermittelt werden können, sondern von dem sich wesentlich unmittelbarer aus den Versuchen ergebenden Ausdruck (1).

Für die Konzentration verwendet man bisher verschiedene Einheiten[2]). Im folgenden messen wir die Konzentration in g gelöster Stoff/Liter-Lösung, wie es in zahlreichen bisherigen Arbeiten geschehen ist. Die Wahl dieser Einheit schließt sich am engsten an die übliche Art der Herstellung einer Lösung, Einwägung der Substanz in ein Meßkölbchen, an. Wir geben also Z_η in der Einheit Liter/g an.

In vorangegangenen Arbeiten[3]) wurde der Versuch gemacht, den Grenzübergang dadurch präziser zu gestalten, daß man seine graphische Ermittlung durch eine rechnerische Auswertung ersetzte. Hierzu braucht man eine möglichst allgemein anwendbare Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des Quotienten η_{sp}/c, wobei man grundsätzlich jede Gleichung, die mit den Experimenten in Übereinstimmung steht, verwenden kann. In einer früheren Arbeit wurde die unmittelbar aus den Versuchen sich ergebende Gleichung

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \tag{3}$$

vorgeschlagen, in welcher K_η innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine Konstante ist.

[1]) A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1942).

[2]) Vgl. W. Philippoff, Kolloid-Z.

[3]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. [2] **158**, 136 (1941); E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).

Wir hatten ursprünglich angenommen, daß K_η eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante ist. Ausgedehnte Meßreihen zeigten indessen, daß K_η bei allen bisher untersuchten Reihen annähernd denselben Wert hat. Würde sich K_η als eine (wenn auch nur annähernd) universelle Konstante erweisen, so ergäbe sich daraus der große praktische Vorteil, daß man für einen beliebigen Stoff aus einer einzigen Messung nach (3) die Viscositätszahl ausrechnen könnte.

In der vorliegenden Arbeit wird weiteres Material über diese Frage gebracht. Es wurden Messungen an Polyisobutylenen und Polystyrolen mitgeteilt, deren Ziel es war, die K_η-Werte dieser Reihen zu ermitteln. Ferner werden frühere Messungen am Polymethacrylsäureestern und Polyoxyundecansäuren noch einmal durchgerechnet. Es zeigt sich dabei, daß in allen bisher untersuchten Reihen die K_η-Werte innerhalb ihrer Streugrenzen übereinstimmen. — Ferner wurde untersucht, bis zu welchen Konzentrationen bzw. spezifischen Viscositäten Gleichung (3) anwendbar ist.

Zur Methodik sei folgendes bemerkt. Experimentell wurde in der gleichen Weise vorgegangen wie in den früheren Arbeiten [1]). Um bei der Ermittlung der K_η-Werte von jeder Willkür frei zu sein, wurde diese Größe aus jeder einzelnen Konzentrationsreihe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgerechnet. Es zeigte sich dabei, daß K_η für die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe etwa 10% um einen Mittelwert streut, und es ist die Frage zu beantworten, ob dieser Effekt reell ist. Hierzu ist die Fehlergrenze der Messung zu bestimmen. Nun zeigte sich, daß die spezifische Viscosität mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 1% bestimmt wird [2]). Da K_η im Rahmen dieser Messungen nur ein Korrekturglied ist, bekommt diese Größe dadurch einen Fehler von etwa 5—10%. Die Streuung der K_η-Werte beruht demnach zum größten Teil auf den Meßfehlern, doch scheint außerdem ein gewisser Anteil von den Stoffen selbst herzurühren.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 162. Bei der Auswertung von η_r bzw. η_{sp} wurden die Dichten von Lösung und Lösungsmittel gleich gesetzt. Der hierdurch bedingte Fehler ist beträchtlich kleiner als die anderweitig bedingten Schwankungen und kann daher vernachlässigt werden.

[2]) E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

II. Experimentelle Prüfung von Gleichung (3)

a) Polyisobutylene in Chloroform

Tab. 1 zeigt Messungen an 3 Polyisobutylenen in Chloroform. Es handelt sich um fraktionierte Präparate, die aus einer früheren Arbeit[1]) stammen. Legt man die neuerdings[2]) durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen bestimmten K_m-Werte zugrunde, so ergeben sich nach der Staudingerschen Gleichung aus den Z_η-Werten die in den Überschriften angegebenen Werte für den Durchschnitts-Polymerisationsgrad DP.

Tabelle 1

Viscositätsanstieg bei Polyisobutylen in Chloroform

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}26$		$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$	
		1. Fraktion III.	DP = 3200			
0,5	0,0900	18,01	17,61		17,57	
1	0,1849	18,49	17,63		17,58	
2	0,397	19,87	18,00	17,68	17,90	17,50
4	0,880	22,03	17,94		17,68	
8	2,144	26,8	17,23		16,78	
		2. Fraktion II.	DP = 6050			
0,5	0,1719	34,35	32,87		32,74	
1	0,365	36,5	33,32		33.10	
2	0,8113	40,63	33,50	33,27	33,15	32,84
4	2,06	50,95	33,20		33,35	
		3. Fraktion I.	DP = 7950			
0,25	0,1125	44,99	43,65		43,58	
0,5	0,2302	46,01	43,45		43,20	
1	0,4926	49,26	43,65	43,61	43,27	43,20
2	1,128	56,38	43,60		42,86	
3	1,99	66,3	43,70		42,68	

Aus den in den beiden ersten Spalten der Tab. 1 verzeichneten Messungen wurde nach der Fehlerquadratmethode K_η und Z_η für jedes Präparat ausgerechnet. Die so erhaltenen Werte stehen in der 2. und 3. Spalte der Tab. 2. Wie man

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30**, 379 (1935).

[2]) Nach H. Staudinger, G. Berger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **160**, 95 (1942), ist für Polybutylene in Toluol $K_m = 0{,}42 \cdot 10^{-4}$. Vergleichende Viscositätsmessungen an Polyisobutylen in Toluol und Chloroform zeigten, daß die Viscositätszahl in Chloroform um den Faktor 1,31 höher ist. Wir setzen daher für Chloroform $K_m = 0{,}42 \cdot 1{,}31 \cdot 10^{-4} = 0{,}55 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 2

Z_η- und K_η-Werte für Polyisobutylen in Chloroform aus den Werten der Tab. 1 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}26$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
1	17,63	0,254	17,68	17,50
2	33,18	0,264	33,27	32,84
3	43,57	0,264	43,61	43,20

Mittelwert: $K_\eta = 0{,}260 \pm 0{,}005$

sieht, stimmt K_η bei den 3 Präparaten recht gut überein und beträgt im Mittel 0,26. In der 4. Spalte der Tab. 1 sind dann mit diesem gemittelten K_η-Wert die Z_η-Werte aus jeder Einzelmessung nach (3) ausgerechnet, wobei sich zeigt, daß diese innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration sind. Hierbei ist zu beachten, daß die η_{sp}-Werte bei den höheren Konzentrationen bereits ziemlich hoch, nämlich etwa gleich 2 sind, und daß infolgedessen die η_{sp}/c-Werte bereits bis zu 50% über dem Grenzwert liegen.

Die individuell für jede Meßreihe nach der Fehlerquadratmethode ausgerechneten Z_η-Werte stimmen mit den nach Gleichung (3) mit $K_\eta = 0{,}26$ berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. Spalte 2 und 4 in Tab. 2).

b) Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform

In Tab. 3 u. 4 sind die Messungen aus einer früheren Arbeit [1]) noch einmal nach der Fehlerquadratmethode durchgerechnet worden. In der erwähnten Arbeit waren die K_η-Werte graphisch bestimmt worden, und als Mittelwert wurde 0,30 angegeben. Auswertung nach der Fehlerquadratmethode ergibt die in der 3. Spalte von Tab. 4 zusammengestellten Werte. Aus ihnen gewinnt man den Mittelwert 0,29 mit einer maximalen Streuung von 10%. Rechnet man aus den Einzelmessungen mit diesen Mittelwert nach (3) die Z_η-Werte aus, so erhält man die in der 4. Spalte von Tab. 3 angegebenen Zahlen. Sie unterscheiden sich nur um fast unmerkliche Beträge von denen, die mit $K_\eta = 0{,}30$ in der früheren Arbeit berechnet wurden [2]).

[1]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, a. a. O.

[2]) Die Z_η-Werte sind dort in Tab. 1 mit η_{sp}/c (korr.) bezeichnet.

Tabelle 3

Viscositätsanstieg bei Polymethacrylsäure-methylestern in Chloroform

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}29$		$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$	
			I. unfraktioniert			
1,96	0,049	2,50	2,465	2,46	2,46	2,46
4,06	0,102	2,51	2,44		2,44	
8,06	0,209	2,61	2,46		2,46	
15,59	0,435	2,79	2,48		2,49	
			II. unfraktioniert			
0,647	0,053	8,19	8,07	8,11	8,07	8,12
1,33	0,113	8,50	8,225		8,24	
2,73	0,234	8,57	8,03		8,05	
5,20	0,480	9,23	8,11		8,13	
			III. unfraktioniert			
0,1865	0,049	26,3	25,92	25,82	25,92	25,87
0,3385	0,090	26,6	25,92		25,95	
0,7073	0,194	27,4	25,93		25,99	
1,480	0,425	28,7	25,52		25,63	
			IV. unfraktioniert			
0,01556	0,057	36,6	36,03	35,97	36,03	36,04
0,0403	0,150	37,2	35,68		35,67	
0,0540	0,205	38,0	35,90		35,95	
0,07345	0,284	38,7	35,75		35,85	
0,1280	0,54	42,2	36,48		36,68	
			V. unfraktioniert			
0,0883	0,043	48,35	47,75	47,93	47,80	48,04
0,1800	0,089	49,15	47,90		47,95	
0,3523	0,178	50,45	47,95		48,04	
0,6929	0,370	53,4	48,30		48,44	
0,9005	0,492	54,6	47,76		47,97	
			A. fraktioniert			
0,3535	0,047	13,3	13,13	13,34	13,12	13,36
0,5152	0,070	13,6	13,33		13,33	
0,6484	0,089	13,7	13,37		13,36	
1,0	0,142	14,2	13,64		13,64	
2,0	0,292	14,6	13,46		13,51	
4,0	0,62	15,5	13,13		13,20	
			B. fraktioniert			
0,2242	0,063	28,1	27,60	27,68	27,60	27,71
0,3520	0,101	28,7	27,90		27,87	
0,4620	0,133	28,8	27,74		27,75	
0,8682	0,259	29,8	27,74		27,79	
1,8806	0,605	32,2	27,40		27,53	

Tabelle 4

Z_η- und K_η-Werte für Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform aus den Werten der Tab. 3 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}29$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
I	2,45	0,320	2,46	2,46
II	8,11	0,281	8,11	8,12
III	26,04	0,248	25,82	25,87
IV	35,46	0,330	35,97	36,04
V	47,73	0,299	47,93	48,04
A	13,34	0,279	13,34	13,36
B	27,82	0,263	27,68	27,71

Mittelwert: $K_\eta = 0{,}29 \pm 0{,}03$

c) Polystyrole in Toluol

Bei den bisherigen Versuchen zeigte es sich, daß in einer polymerhomologen Reihe K_η innerhalb der Fehlergrenzen eine Konstante ist. Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob K_η von der Gestalt der Moleküle beeinflußt wird, ob insbesondere Molekülverzweigungen Einfluß auf den Viscositätsanstieg haben. Geeignet zur Untersuchung dieser Frage sind die Polystyrole. Wegen ihres besonderen Viscositätsverhaltens mußte bei diesen die Annahme gemacht werden, daß ihre Moleküle verzweigt sind, und zwar je nach den Herstellungsbedingungen in verschieden starker Weise[1]). Ein Maß des Verzweigungsgrades ist der K_m-Wert der Staudingerschen Viscositätsgleichung. Je höher K_m bei einem bestimmten Präparat ist, um so geringer ist dessen Verzweigung.

In den Tab. 5 und 6 sind Messungen an 9 Polystyrolen zusammengestellt. Sie sind nach sehr unterschiedlichen Methoden hergestellt worden (thermisch bei verschiedenen Temperaturen, durch Peroxyde, durch Emulsionspolymerisation) und dementsprechend unterscheiden sich auch ihre K_m-Werte. Letztere sind in der 4. Spalte der Tab. 6 eingetragen. Betrachten wir die nach der Fehlerquadratmethode ausgerechneten K_η-Werte, so zeigen diese etwa die gleiche Streuung wie in allen

[1]) Vgl. H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **44**, 227 (1939); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] **158**, 136 (1941); R. Signer, Helv. chim. Acta **19**, 1 (1937).

bisher untersuchten Reihen. Sie schwanken mit ungefähr 10% um den Mittelwert 0,27. Ein Zusammenhang dieser Schwankungen mit denen der K_m-Werte ist nicht zu erkennen. Eher scheint K_η leicht mit wachsendem Molekulargewicht abzufallen. Allerdings liegt dieser Effekt zu hart an der Fehlergrenze, um ohne weiteres als reell angesehen werden zu können.

Tabelle 5

Viscositätsanstieg bei Polystyrolen in Toluol

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}27$		$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$	
1. mit Peroxyd aus 10% Toluollösung polymerisiert. $\bar{P} \simeq 240$						
5	0,0799	1,60	1,57		1,56	
10	0,1612	1,61	1,54		1,54	
20	0,352	1,76	1,61	1,59	1,60	1,58
40	0,756	1,89	1,57		1,56	
60	1,364	2,27	1,65		1,65	
2. Wärmepolymerisat (145°), Fraktion II. $\bar{P} \simeq 450$						
2,5	0,0592	2,365	2,33		2,33	
5	0,120	2,40	2,33		2,32	
10	0,2495	2,495	2,33	2,345	2,33	2,34
20	0,545	2,725	2,37		2,37	
40	1,278	3,195	2,36		2,36	
3. mit Peroxyd aus 40% Toluollösung polymerisiert. $\bar{P} = 530$						
2,5	0,0866	3,46	3,38		3,38	
5	0,1892	3,78	3,60		3,60	
10	0,384	3,84	3,48	3,49	3,47	3,48
20	0,862	4,31	3,50		3,47	
30	1,465	4,883	3,50		3,47	
4. Wärmepolymerisat (200°), Fraktion I. $\bar{P} = 1510$						
1,25	0,0785	6,28	6,13		6,14	
2,5	0,163	6,52	6,24		6,23	
5	0,346	6,92	6,32	6,25	6,31	6,22
10	0,772	7,72	6,39		6,35	
20	1,840	9,20	6,16		6,09	
5. Wärmepolymerisat (80°), Fraktion III. $\bar{P} = 2230$						
0,625	0,0846	13,6	13,3		13,3	
1,25	0,1712	13,7	13,1		13,1	
2,5	0,3647	14,6	13,3	13,2	13,3	13,2
5	0,800	16,0	13,2		13,1	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}27$		$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$	
6. Wärmepolymerisat (135°), Fraktion I. $\bar{P} = 2900$						
0,625	0,0887	14,2	14,0	13,95	13,9	13,9
1,25	0,184	14,7	14,0		14,0	
2,5	0,387	15,5	14,0		14,0	
5	0,848	17,0	13,8		13,8	
7. Wärmepolymerisat (80°), Fraktion I. $\bar{P} = 4030$						
0,25	0,0715	28,6	28,1	28,9	28,0	28,7
0,50	0,153	30,6	29,4		29,3	
1,0	0,317	31,7	29,2		29,1	
2,0	0,678	33,9	28,6		28,5	
4,0	1,695	42,4	29,1		28,5	
8. Wärmepolymerisat (60°), Fraktion II. $\bar{P} = 5950$						
0,125	0,0520	41,6	41,1	41,05	41,1	40,8
0,25	0,1056	42,24	41,0		41,0	
0,5	0,219	43,8	41,7		41,3	
1,0	0,4615	46,15	41,0		40,8	
2,0	1,028	51,4	40,4		40,0	
9. Emulsionspolymerisat, unfraktioniert. Sehr hochmolekular						
0,125	0,0792	63,3	62,0	61,1	61,9	60,9
0,25	0,160	64,0	61,2		61,2	
0,5	0,3295	65,86	60,4		60,3	
1,0	0,749	74,9	62,0		62,0	
2,0	1,76	88,0	59,7		59,0	

Tabelle 6

Z_η- und K_η-Werte für Polystyrole in Toluol aus den Werten der Tab. 5 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$K_m \cdot 10^4$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}27$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
1	1,55	0,310	0,46	1,59	1,58
2	2,325	0,295	0,50	2,345	2,34
3	3,415	0,291	0,46	3,49	3,48
4	6,29	0,246	0,45	6,25	6,22
5	13,22	0,267	0,62	13,2	13,2
6	13,98	0,262	0,51	13,95	13,9
7	28,79	0,278	0,62	28,9	28,7
8	41,34	0,245	0,79	41,05	40,8
6	61,85	0,249	unbekannt	61,1	60,9

Mittelwert: $K_\eta = 0{,}27 \pm 0{,}03$

Aus den von Daneš[1]) ausgeführten Versuchen an Polystyrolen in Benzol läßt sich für das höchstmolekulare Produkt ($Z_\eta = 41 \cdot 10^{-2}$) ein K_η-Wert von 0,18 ausrechnen. Eigene Versuche an einem sehr hochmolekularen, bei Zimmertemperatur hergestellten und fraktionierten Polystyrol ergab etwa 0,2 für K_η (für genauere Versuche war das Material zu knapp). Danach scheint es, als ob die sehr hochmolekularen, bei tiefer Temperatur hergestellten Polystyrole mit den höchsten K_m-Werten (geringster Verzweigung) niedrigere K_η-Werte haben. Um dieses genauer festzustellen, müssen weitere Versuche gemacht werden.

d) Polystyrole in Methyläthylketon

Es war weiter von Interesse, festzustellen, ob das Lösungsmittel Einfluß auf K_η hat. Am ehesten wäre ein solcher Einfluß aufzufinden, wenn man ein gutes und ein möglichst schlechtes Lösungsmittel miteinander vergleicht[2]). In schlechten Lösungsmitteln ist im allgemeinen die spezifische Viscosität und damit auch der K_m-Wert niedriger als in guten Lösungsmitteln[3]). Für Polystyrole ist Methyläthylketon ein sehr schlechtes Lösungsmittel. In diesem wurden 2 Polystyrole mit stark verschiedenen Molekulargewichten gemessen. Das Ergebnis ist in den Tab. 7 und 8 angegeben. Es zeigt sich, daß die K_η-Werte zwar etwas höher zu liegen scheinen als in Toluol, daß dieser Effekt sich aber innerhalb der Streugrenzen der Bestimmungen hält, so daß man ihm keine Realität zusprechen kann.

e) Gültigkeitsbereich der Gleichung (3)

Es wurde schließlich untersucht, bis zu welchen Konzentrationen bzw. spezifischen Viscositäten hinauf Gleichung (3) ihre Gültigkeit behält. In einer früheren Arbeit mit E. Husemann[4]) zeigte sich, daß für Nitrocellulose in Aceton bis zu

[1]) Daneš, Koll.-Z. 68, 110 (1934).

[2]) Schlechte Lösungsmittel sind solche mit sehr geringer positiver oder negativer Lösungswärme. Ferner braucht man in einem schlechten Lösungsmittel eine geringere Menge eines Fällungsmittels, um den gelösten Stoff daraus auszufällen. Vgl. z. B. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937).

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

[4]) E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

Tabelle 7

Viscositätsanstieg bei Polystyrol in Methyläthylketon

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}20$		$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$	
1. Wärmepolymerisat (137°), unfraktioniert						
2	0,09735	4,87	4,74		4,74	
4	0,2013	5,02	4,74		4,75	
8	0,4326	5,41	4,81	4,79	4,83	4,83
16	1,011	6,31	4,88		4,93	
32	2,773	8,66	4,80		4,88	
2. Emulsionspolymerisat, unfraktioniert						
0,125	0,0337	27,0	26,76		26,74	
0,25	0,0680	27,2	26,80		26,66	
0,5	0,138	27,5	26,42	26,68	26,46	26,7
1	0,292	29,2	26,90		27,02	
2	0,625	31,3	26,50		26,64	

Tabelle 8

Z_η- und K_η-Werte für Polystyrol in Methyläthylketon aus den Werten der Tab. 7 nach der Fehlerquadratmethode ermittelt

Nr.	$Z_\eta \cdot 10^2$	K_η	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}29$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
1	4,80	0,300	4,79	4,83
2	26,72	0,283	26,68	26,7

Mittelwert: $K_\eta = 0{,}29 \pm 0{,}01$

einer spezifischen Viscosität von 9 (bzw. relativen Viscosität von 10) keine Abweichung zu bemerken ist. Entsprechende Versuchsreihen wurden an einigen der hier behandelten Präparate angestellt. Tab. 9 enthält die Ergebnisse.

Es zeigt sich, daß Gleichung (3) bei den hier untersuchten Polymerisaten keinen so großen Gültigkeitsbereich hat wie bei Nitrocellulose. Ihre Gültigkeitsgrenze liegt etwa bei $\eta_{sp} = 2$. Darüber hinaus erhält man abfallende Werte für Z_η. Immerhin ist aber der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen Gleichung (3) gültig ist, groß genug, um ihre praktische Anwendbarkeit bei der Ausrechnung der Viscositätszahlen zu sichern.

Tabelle 9

Messungen bis zu höheren Konzentrationen

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) K_η nach Tab. 11	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
1. Polyisobutylen (Fraktion I) in Chloroform				
0,25	0,1125	44,99	43,65	43,58
0,5	0,2302	46,01	43,45	43,20
1	0,4926	49,26	43,65	43,27
2	1,128	56,38	43,60	42,86
3	1,99	66,3	43,70	42,68
4	3,073	76,8	42,75	41,27
5	4,558	91,1	41,74	40,05
7	8,92	127,5	38,4	36,45
9	12,89	143,3	32,9	31,15
2. Polymethacrylsäure-methylester 11,9 in Chloroform				
1,17	0,1456	12,44	11,94	11,95
2,34	0,3070	13,12	12,05	12,08
5	0,7035	14,08	11,69	11,77
10	1,618	16,18	11,02	11,14
15	2,772	18,48	10,24	10,40
20	4,185	20,93	9,44	9,64
30	7,712	25,69	7,94	8,13
3. Polymethacrylsäure-methylester 49,7 in Chloroform				
0,5	0,265	52,77	49,1	49,1
1	0,587	58,68	50,2	50,4
2	1,374	68,62	49,1	49,6
3	2,28	76,00	50,4	51,1
4	3,35	83,72	42,5	43,2
6	6,32	105,4	37,2	38,1
4. Polystyrol (Wärmepolymerisat 80°, Fraktion I) in Toluol				
0,25	0,0715	28,6	28,1	28,0
0,5	0,153	30,6	29,4	29,3
1	0,317	31,7	29,2	29,1
2	0,678	33,9	28,6	28,5
4	1,671	41,8	28,8	28,6
6	2,81	46,9	26,7	26,3
8	4,29	53,2	24,7	24,2
10	5,97	59,7	22,9	22,4
12	8,18	68,1	21,2	20,7

f) Polyoxyundecansäuren in Tetrachloräthan nach Messungen von Kraemer und van Natta[1])

In der Literatur finden sich leider nur wenig Meßreihen in dem hier behandelten Konzentrationsgebiet, an denen die

[1]) E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. 36, 3175 (1932).

Gültigkeit der Gleichung (3) nachkontrolliert werden kann. Eine solche Reihe ist die von Kraemer und van Natta an Polyoxyundecansäuren gemessene, die in Tab. 10 zusammengestellt ist. In Spalte 4 ist Z_η nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$ berechnet. Die Messungen sind nicht genau genug, um nach der Fehlerquadratmethode sinnvoll ausgewertet werden zu können. Es wurde daher der Rechnung der wahrscheinlichste Wert für K_η (vgl. den nächsten Abschnitt) zugrunde gelegt.

Tabelle 10

Viscositätsanstieg bei Poly-ω-oxyundecansäuren in Tetrachloräthan

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z \cdot 10^2$ nach (3) mit $K_\eta = 0{,}28$
		1. $M = 780$	
4,562	0,0449	0,985	0,973
9,077	0,0894	0,985	0,962
31,43	0,3583	1,140	1,036
53,38	0,7077	1,328	1,108
88,1	1,3536	1,538	1,115
		2. $M = 1710$	
1,807	0,0245	1,357	1,348
4,449	0,0663	1,494	1,468
22,89	0,395	1,727	1,555
47,07	0,9053	1,926	1,536
78,65	1,7949	2,284	1,523
		3. $M = 5670$	
3,020	0,1172	3,880	3,75
5,969	0,2409	4,035	3,78
15,01	0,6425	4,280	3,63
29,41	1,5843	5,384	3,73
59,28	4,3302	7,300	3,30
		4. $M = 9330$	
0,8886	0,0495	5,575	5,50
1,802	0,1023	5,675	5,52
7,483	0,4772	6,37	5,62
15,06	1,0795	7,14	5,49
24,23	2,6036	10,75	6,22
38,70	3,9055	10,09	4,84
		5. $M = 25200$	
0,2983	0,04795	16,08	15,86
0,7601	0,1302	17,14	16,53
1,510	0,2497	16,54	16,46
3,003	0,5316	17,70	15,42
6,054	1,2208	20,17	14,90
10,564	2,2335	21,15	13,05
16,53	4,7649	28,83	12,35

Man sieht, daß der Gültigkeitsbereich von Gleichung (3) mit $K_\eta = 0{,}28$ in dieser polymerhomologen Reihe bis etwa $\eta_{sp} = 1{,}5$ geht. Oberhalb dieses Wertes treten Abweichungen auf, die allerdings nicht eindeutig in einer bestimmten Richtung liegen. Am stärksten sind die Abweichungen bei den beiden Produkten mit niedrigstem Molekulargewicht. Dieses ist auch zu erwarten, da deren Molekulargewichte noch weit unterhalb des makromolekularen Bereiches liegen. In solchen Fällen treten allgemein noch nicht die Gesetzmäßigkeiten auf, welche für makromolekulare Stoffe charakteristisch sind. Im vorliegenden Fall sind jedoch die Unregelmäßigkeiten auch dadurch bedingt, daß der Assoziationszustand dieser Säuren je nach Konzentration und Molekulargewicht etwas variiert[1].

III. Diskussion der Ergebnisse

a) Zur Frage der Allgemeingültigkeit von K_η

Die bisherigen Messungen reichen noch nicht dazu aus, die Frage der Universalität von K_η endgültig zu beantworten, sie zeigen aber mit großer Deutlichkeit, daß diese Konstante bei den verschiedenen Stoffklassen nur innerhalb eines sehr engen Spielraumes variiert. Der Unterschied zwischen den hier untersuchten Stoffen mit einfacher Kette und der früher untersuchten Nitrocellulose[2] ist etwas größer. Im allgemeinen überdecken sich die Streubereiche der K_η-Werte, wie Tab. 11 zeigt, vollständig. Für Stoffe mit einfacher Kette ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert $K_\eta = 0{,}28$.

Tabelle 11

K_η-Wert in verschiedenen polymerhomologen Reihen

Reihe	Lösungsmittel	Zahl der Messungen	K_η	Streubereich
1. Nitrocellulose	Aceton	8	0,315	0,275—0,350
2. Polyisobutylen	Chloroform	3	0,26	0,254—0,264
3. Polymethacrylsäureester	Chloroform	7	0,29	0,26 —0,33
4. Polystyrol	Toluol	9	0,27	0,245—0,310
5. Polystyrol	Methyl-äthylketon	2	0,29	0,283—0,300

Mittelwert aus Reihe 2—5: $K_\eta = 0{,}28$

[1] Vgl. H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 284 (1941).
[2] E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

Rechnet man mit diesem aus sämtlichen Messungen erhaltenen Mittelwert noch einmal die Z_η-Werte nach Gleichung (3) aus, wie es in der 5. Spalte der Tab. 1, 3, 5, 7 und 10 geschehen ist, so zeigt sich, daß man gegenüber der Auswertung mit Hilfe des für jede einzelne Reihe ermittelten K_η-Wertes kaum eine Abweichung erhält. Man gewinnt also aus den bisherigen Messungen bereits eine Konstante, mit der man für eine erhebliche Anzahl von Stoffen aus η_{sp}-Werten die Viscositätszahl mit genügender Genauigkeit ausrechnen kann. Setzt man den Zahlenwert ein, so erhält man aus (3)

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0{,}28\,\eta_{sp}} . \tag{4}$$

Diese Gleichung läßt sich bei den bisher untersuchten Stoffen bis zu spezifischen Viscositäten von 1,5 allgemein verwenden, wodurch eine große Vereinfachung in der Praxis der Bestimmung von Viscositätszahlen erreicht ist.

Bemerkenswert ist eine Folgerung, die sich unmittelbar aus Gleichung (4) ergibt. Der Korrekturfaktor $(1 + 0{,}28\,\eta_{sp})$ ist nur von der spezifischen Viscosität der Lösung, jedoch nicht von der Art der Substanz und des Lösungsmittels oder dem Molekulargewicht abhängig. Beispielsweise beträgt die Korrektur bei $\eta_{sp} = 0{,}1$ immer $2{,}8\,\%$, bei $\eta_{sp} = 1$ dann $28\,\%$ usw. Aus Abb. 1 ist der Korrekturfaktor unmittelbar abzulesen.

Für eine genauere Diskussion der hier behandelten Fragen ist noch zu berücksichtigen, daß die Viscositätszahl in zweifacher Weise ein Grenzwert ist, nämlich im Hinblick auf die Konzentration und das Geschwindigkeitsgefälle G:

$$Z_\eta \equiv \lim_{\substack{c \to 0 \\ G \to 0}} (\eta_{sp}/c) . \tag{5}$$

Aus den ausgedehnten Untersuchungen Staudingers[1]) geht hervor, daß im allgemeinen der Wert η_{sp}/c bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 sec^{-1} dem Grenzwert für $G = 0$ hinreichend nahe liegt. Daher werden, wie schon früher ausgeführt wurde[2]), Viscosimeter verwendet, in denen etwa $G = 10^3$ ist. Bei den höchstmolekularen Produkten können jedoch bei diesem Geschwindigkeitsgefälle bereits Fehler bis zu $10\,\%$ auftreten. Der scheinbare Gang im K_η-Wert mit dem Molekulargewicht

[1]) H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbb. S. 188, 426, 470; u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

[2]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).

Man sieht, daß der Gültigkeitsbereich von Gleichung (3) mit $K_\eta = 0{,}28$ in dieser polymerhomologen Reihe bis etwa $\eta_{sp} = 1{,}5$ geht. Oberhalb dieses Wertes treten Abweichungen auf, die allerdings nicht eindeutig in einer bestimmten Richtung liegen. Am stärksten sind die Abweichungen bei den beiden Produkten mit niedrigstem Molekulargewicht. Dieses ist auch zu erwarten, da deren Molekulargewichte noch weit unterhalb des makromolekularen Bereiches liegen. In solchen Fällen treten allgemein noch nicht die Gesetzmäßigkeiten auf, welche für makromolekulare Stoffe charakteristisch sind. Im vorliegenden Fall sind jedoch die Unregelmäßigkeiten auch dadurch bedingt, daß der Assoziationszustand dieser Säuren je nach Konzentration und Molekulargewicht etwas variiert[1].

III. Diskussion der Ergebnisse

a) Zur Frage der Allgemeingültigkeit von K_η

Die bisherigen Messungen reichen noch nicht dazu aus, die Frage der Universalität von K_η endgültig zu beantworten, sie zeigen aber mit großer Deutlichkeit, daß diese Konstante bei den verschiedenen Stoffklassen nur innerhalb eines sehr engen Spielraumes variiert. Der Unterschied zwischen den hier untersuchten Stoffen mit einfacher Kette und der früher untersuchten Nitrocellulose[2] ist etwas größer. Im allgemeinen überdecken sich die Streubereiche der K_η-Werte, wie Tab. 11 zeigt, vollständig. Für Stoffe mit einfacher Kette ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert $K_\eta = 0{,}28$.

Tabelle 11

K_η-Wert in verschiedenen polymerhomologen Reihen

Reihe	Lösungsmittel	Zahl der Messungen	K_η	Streubereich
1. Nitrocellulose	Aceton	8	0,315	0,275—0,350
2. Polyisobutylen	Chloroform	3	0,26	0,254—0,264
3. Polymethacrylsäureester	Chloroform	7	0,29	0,26 —0,33
4. Polystyrol	Toluol	9	0,27	0,245—0,310
5. Polystyrol	Methyl-äthylketon	2	0,29	0,283—0,300

Mittelwert aus Reihe 2—5: $K_\eta = 0{,}28$

[1] Vgl. H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] **157**, 284 (1941).
[2] E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O.

Rechnet man mit diesem aus sämtlichen Messungen erhaltenen Mittelwert noch einmal die Z_η-Werte nach Gleichung (3) aus, wie es in der 5. Spalte der Tab. 1, 3, 5, 7 und 10 geschehen ist, so zeigt sich, daß man gegenüber der Auswertung mit Hilfe des für jede einzelne Reihe ermittelten K_η-Wertes kaum eine Abweichung erhält. Man gewinnt also aus den bisherigen Messungen bereits eine Konstante, mit der man für eine erhebliche Anzahl von Stoffen aus η_{sp}-Werten die Viscositätszahl mit genügender Genauigkeit ausrechnen kann. Setzt man den Zahlenwert ein, so erhält man aus (3)

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0{,}28\,\eta_{sp}} . \tag{4}$$

Diese Gleichung läßt sich bei den bisher untersuchten Stoffen bis zu spezifischen Viscositäten von 1,5 allgemein verwenden, wodurch eine große Vereinfachung in der Praxis der Bestimmung von Viscositätszahlen erreicht ist.

Bemerkenswert ist eine Folgerung, die sich unmittelbar aus Gleichung (4) ergibt. Der Korrekturfaktor $(1 + 0{,}28\,\eta_{sp})$ ist nur von der spezifischen Viscosität der Lösung, jedoch nicht von der Art der Substanz und des Lösungsmittels oder dem Molekulargewicht abhängig. Beispielsweise beträgt die Korrektur bei $\eta_{sp} = 0{,}1$ immer $2{,}8\,\%$, bei $\eta_{sp} = 1$ dann $28\,\%$ usw. Aus Abb. 1 ist der Korrekturfaktor unmittelbar abzulesen.

Für eine genauere Diskussion der hier behandelten Fragen ist noch zu berücksichtigen, daß die Viscositätszahl in zweifacher Weise ein Grenzwert ist, nämlich im Hinblick auf die Konzentration und das Geschwindigkeitsgefälle G:

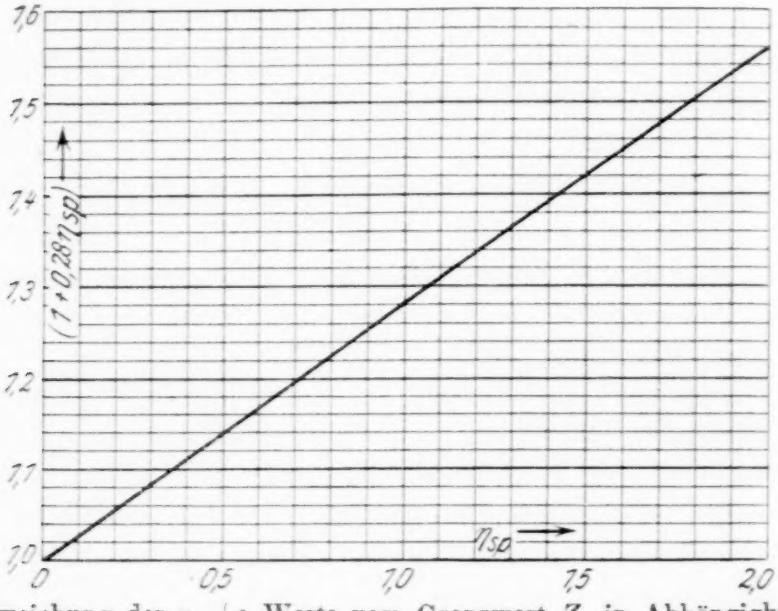
$$Z_\eta \equiv \lim_{\substack{c \to 0 \\ G \to 0}} (\eta_{sp}/c) . \tag{5}$$

Aus den ausgedehnten Untersuchungen Staudingers[1]) geht hervor, daß im allgemeinen der Wert η_{sp}/c bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 sec^{-1} dem Grenzwert für $G = 0$ hinreichend nahe liegt. Daher werden, wie schon früher ausgeführt wurde[2]), Viscosimeter verwendet, in denen etwa $G = 10^3$ ist. Bei den höchstmolekularen Produkten können jedoch bei diesem Geschwindigkeitsgefälle bereits Fehler bis zu $10\,\%$ auftreten. Der scheinbare Gang im K_η-Wert mit dem Molekulargewicht

[1]) H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbb. S. 188, 426, 470; u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

[2]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).

(z. B. bei den Polystyrolen) könnte auf derartige Erscheinungen zurückgeführt werden. Auch bei höheren Konzentrationen werden die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz größer. Dies wird aber bei den hier durchgeführten Messungen dadurch ausgeglichen, daß alle Konzentrationen im gleichen Viscosimeter durchgemessen wurden. In dem Maße wie bei wachsender Konzentration die Durchflußzeit kleiner wird, nimmt dann auch das Geschwindigkeitsgefälle ab, so daß ein automatischer Ausgleich dieses Fehlers eintritt.



Abweichung der η_{sp}/c-Werte vom Grenzwert Z_η in Abhängigkeit von der spezifischen Viscosität nach Gleichung (7)

b) Theoretische Überlegungen

Selten ist eine Erscheinung mit solcher Ausführlichkeit untersucht worden wie der Anstieg der Viscosität kolloider Lösungen mit der Konzentration[1]). Das Ziel der Bearbeiter war es meistens, auf Grund der Messungen eine Gleichung zu finden, welche mit möglichst wenigen empirischen Stoffkonstanten einen möglichst großen Konzentrationsbereich erfaßt. Trotz beachtlicher Teilerfolge[2]) sind wir heute noch recht weit von

[1]) Vgl. W. Philippoff, Viscosität der Kolloide, Leipzig 1942.

[2]) Besonders bemerkenswert sind die Versuche, eine einkonstantige Gleichung zu finden. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934); K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937); H. L. Bredée u. J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 42 (1937).

diesem Ziel entfernt. Zur vollständigen Erfassung der Zusammenhänge wäre vor allem auch eine mathematische Behandlung der Wechselwirkung der gelösten Teilchen auf hydrodynamischer Grundlage notwendig, die wegen der Kompliziertheit des Problems bis heute noch nicht durchgeführt werden konnte.

Die Schwierigkeit liegt neben anderem darin, daß die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen auf einer Reihe recht verschiedenartiger Effekte beruhen kann[1]). In den nichtpolaren Systemen, die in vorliegender Arbeit untersucht sind, kommen hierfür neben der rein hydrodynamischen Wechselwirkung langgestreckter Teilchen[2]) noch Solvatations-, Assoziations- und Richteffekte der gelösten Moleküle hinzu, welche besonders in den höheren Konzentrationen von Einfluß sein können.

Es erscheint uns daher als lohnend, im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen, die darauf ausgingen, einen möglichst großen Konzentrationsbereich zu erfassen, zunächst einmal den Bereich kleiner Konzentrationen genau zu untersuchen. In diesem Bereich besteht die Aussicht, daß die rein hydrodynamische Wechselwirkung überwiegt, so daß die anderen oben genannten Effekte vernachlässigt werden können[3]).

Stellt man die Konzentrationsabhängigkeit durch Gleichung (3) dar, so äußert sich die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen in der Konstanten K_η. Allgemeingültigkeit dieser Konstanten würde bedeuten, daß zwei verschiedenartige Effekte, nämlich die Erhöhung der Viscosität der Lösung über die des Lösungsmittels durch jedes einzelne Teilchen, sowie die zusätzliche Viscositätserhöhung durch die gegenseitige Störung der Teilchen, von einer und derselben Stoffeigenschaft abhängen, die durch die Stoffkonstante Z_η gemessen wird. Im Bereich geringer Konzentrationen ergibt sich also ein besonders einfaches Verhalten, ein Befund, der für spätere hydrodynamische Berechnungen eine experimentelle Grundlage geben kann.

---

[1]) W. Philippoff, a. a. O., S. 176.

[2]) Auf die Bedeutung dieses Effektes hat besonders H. Staudinger hingewiesen; vgl. Die hochmol. organ. Verbindungen, Berlin 1942.

[3]) Daß Assoziation der Makromoleküle in guten Lösungsmitteln nicht in merklichem Ausmaß vorkommt, geht aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes hervor. Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 180, 1 (1937).

Es sei noch auf einen Zusammenhang von Gleichung (3) mit einer früher veröffentlichten Gleichung eingegangen, auf den kürzlich Bredée[1]) aufmerksam machte. Eine einfache Umformung von Gleichung (3) ergibt

$$\eta_{sp} - Z_\eta c K_\eta \eta_{sp} = Z_\eta c,$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{Z_\eta c}{1 - Z_\eta c K_\eta} \cdot \tag{6}$$

Vor längerer Zeit veröffentlichten Fikentscher und Mark[2]) folgende Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität

$$\eta_r - 1 = a \frac{b c}{1 - b c} \cdot \tag{7}$$

Man sieht, daß Übereinstimmung zwischen (6) und (7) besteht, wenn man

$$Z_\eta = a b \tag{8}$$

und

$$K_\eta = \frac{1}{a} \tag{9}$$

setzt.

Fikentscher und Mark leiteten ihre Gleichung unter der Voraussetzung ab, daß b das Solvatationsvolumen der gelösten Substanz und a der Faktor 2,5 aus der Einsteinschen Viscositätsgleichung ist. Die spätere Entwicklung des Gebietes zeigte, daß diese Interpretation der Gleichung nicht zutrifft. Zur Zeit ist überhaupt eine sichere und qualitativ begründete Diskussion empirischer Viscositäts-Konzentrationsgleichungen nicht durchführbar, weil die hydrodynamischen Grundlagen fehlen. Interessant ist aber der Befund, daß sich für den „Einsteinschen" Faktor a aus unseren Messungen nach (9) $1/0{,}28 = 3{,}6$ ergibt, ein Wert, der, wie sich zeigte, ziemlich allgemeingültig ist und nicht sehr stark von 2,5 abweicht.

Qualitativ ist es einleuchtend, daß die gegenseitige Störung der Teilchen, die zum Anstieg der Größe η_{sp}/c führt, durch einen Volumfaktor hervorgerufen wird. Dies ist erstmals von

[1]) H. L. Bredée, J. prakt. Chem. [2] **159**, 146 (1941); vgl. dazu G. V. Schulz und F. Blaschke, ebenda S. 153.

[2]) H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

Staudinger[1]) richtig erkannt worden, der den Anstieg auf eine gegenseitige mechanische Störung der gelösten Moleküle zurückführte. Die Größe der Störung hängt vom Wirkungsbereich der Moleküle ab, den Staudinger gleich einem flachen Zylinder mit der Länge der Teilchen als Durchmesser und ihrer Dicke als Höhe ansetzt. Das Auftreten einer solchen Volumengröße ist so zu verstehen, daß die Moleküle durch das Geschwindigkeitsgefälle in eine rotierende Bewegung versetzt werden, und das die gegenseitige Störung dann einsetzt, wenn den Molekülen für ihre Rotation nicht mehr genügend Raum zur Verfügung steht.

Schließlich sei noch auf den Begriff der Grenzkonzentration eingegangen, der von den verschiedenen Autoren nicht ganz einheitlich verwendet wird. Nach Staudinger ist die Grenzkonzentration diejenige Konzentration, bei welcher der Zustand der Sollösung in den der Gellösung übergeht. Das tritt dann ein, wenn die Summe der Wirkungsbereiche aller Moleküle gleich dem Gesamtvolumen der Lösung ist.

Von anderen Autoren wird die Grenzkonzentration dadurch definiert, daß unterhalb derselben η_{sp} linear von c abhängt, oberhalb jedoch stärker als linear ansteigt[2]). Für die meisten Eigenschaften binärer Systeme läßt sich ein derartiger Grenzwert angeben, welcher jedoch immer noch etwas von der Genauigkeit der Messung abhängt[2]). Die praktische Bedeutung der Grenzkonzentration liegt darin, daß man einen unterhalb von ihr gemessenen η_{sp}/c-Wert als innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend mit Z_η ansehen kann. Bei den bisherigen Messungen ergab sich als Regel, daß bis zur spezifischen Viscosität von 0,1 genügende Konstanz von η_{sp}/c vorlag[3]). Die hier mitgeteilten Meßergebnisse bei kleinen Konzentrationen zeigen indessen, daß der Begriff der Grenzkonzentration (bzw. Grenzviscosität) eine Idealisierung enthält, die gegenüber genauen Messungen

[1]) H. Staudinger, Z. physik. Chem. (A) **153**, 391 (1930); Die hochmol. organ. Verbindungen, 1932.

[2]) W. Philippoff, a. a. O., S. 176.

[3]) H. Staudinger, a. a. O. Auf Grund der hier vorgelegten Meßergebnisse liegt bei $\eta_{sp} = 0{,}1$ der η_{sp}/c-Wert um 2,8% höher als der Grenzwert Z_η. Bei vielen Untersuchungen, insbesondere bei technischen Fragestellungen, wird dieser Fehler zu vernachlässigen sein.

nicht aufrecht erhalten werden kann. Auch bei den kleinsten bisher bestimmten Viscositäten ist ein Anstieg der η_{sp}/c-Werte mit der Konzentration zu beobachten. Will man den durch (1) definierten Limeswert ermitteln, so ist es daher exakter, ihn aus dem bei einer beliebigen Konzentration gemessenen η_{sp}/c-Wert nach einer den Viscositätsanstieg berücksichtigenden Gleichung auszurechnen, wie es in dieser Arbeit geschehen ist. Hierbei ergibt sich noch der Vorteil, daß man die Messung bei höherer Konzentration vornehmen kann, was eine weitere Verbesserung der Genauigkeit zur Folge hat.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg begonnen und im Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock zu Ende geführt.

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Riga, Lettland. Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis

Über die Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung

Von **B. Jirgensons**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Oktober 1942)

Die Desaminierung von Proteinen ist schon früher untersucht worden[1]). Besonders eingehend wurden die chemischen Eigenschaften der Desaminoproteine studiert, weniger aber die kolloidchemische. So wurde z. B. gefunden, daß bei der Desaminierung des Caseins kein merklicher Abbau eintritt, und nur die freien Aminogruppen der Lysinradikale mit der salpetrigen Säure reagieren[2]). Das hat auch der Verfasser dieser Arbeit (mit M. Strautmanis) vor kurzem bestätigt[3]). Wir hatten aber auch die kolloidchemischen Eigenschaften des Desaminocaseins etwas eingehender untersucht, wobei unter anderem gefunden wurde, daß die Lösungen des Desaminocaseins eine unerwartet hohe Viscosität haben. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die relativ kompakten, korpuskularen Moleküle des Caseins in linearkolloide Teilchen umgewandelt wurden.

Es wäre nun interessant, die Frage zu klären, wie die anderen Sphäroproteine sich verhalten werden. Dabei ent-

[1]) S. J. Levites, Z. physiol. Chem. **43**, 202 (1904); Biochem. Z. **20**, 224 (1909); M. S. Dunn u. H. B. Lewis, J. biol. Chem. **49**, 343 (1921); W. M. Sandstrom, J. physic. Chem. **34**, 1071 (1930); E. B. R. Prideaux u. D. E. Woods, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B, **114**, 110 (1933), u. a.

[2]) W. M. Sandstrom, J. physic. Chem. **34**, 1071 (1930).

[3]) B. Jirgensons u. Milda Strautmanis, Kolloidny Schurnal (russ.) **7**, 129 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942).

stehen auch wichtige allgemeine Fragen über die Rolle von Aminogruppen der Lysinradikale bei der Knäuelung der Peptidketten, oder über die Zusammenhänge, die zwischen Molekülgestalt und Denaturierung bestehen.

Zu diesem Zweck wurden die Sphäroproteine Ovalbumin und Edestin mit salpetriger Säure behandelt. Es wurde dabei festgestellt, daß Ovalbumin bei der Desaminierung tatsächlich in ein Linearkolloid umgewandelt wird. Verdünnte Lösungen des Desaminoalbumins sind sehr zäh, ebenso wie die Lösungen des Desaminocaseins. Auch die Lösungen des Desaminoedestins sind zäher als die des unveränderten Edestins selbst, jedoch sind hier die Unterschiede nicht so groß.

Versuchsteil

A. Desaminoalbumin. 10 g getrocknetes Eieralbumin wurde fein zerrieben, in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und dialysiert. Nach der Dialyse wurden die ausgefallenen Globulinflocken abfiltriert und dann so viel 3,3 n-Essigsäure zugegossen, daß die Konzentration der Säure im Gemisch 1 n war. Dann wurde die saure Albuminlösung bei Zimmertemperatur langsam mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt und oft geschüttelt. Bald beginnt Gasentwicklung, und nach einer kurzen Zeit entsteht eine rasch zunehmende Trübung vom neu gebildeten Desaminoalbumin. Nach 20-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (18—20° C) wurde der Niederschlag abgenutscht, mit warmem Wasser, nachher mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das getrocknete, fein verriebene Desaminoalbumin (I) ist eine schwach gelblichbraun gefärbte Substanz, die nur in basischen Flüssigkeiten mit rotbrauner Farbe sich auflöst. In 0,02 n-NaOH quillt die Substanz stark, wobei schon 0,5—1,0%ige Lösungen Gellösungen mit Glycerinkonsistenz sind. Die Zähigkeit fällt aber mit der Zeit.

Die Desaminierung ist gut reproduzierbar. So wurde z. B. eine andere Portion des Albumins in 0,5 n-Essigsäure mit mehr als 5 g $NaNO_2$ versetzt, nach 24 Stunden filtriert usw. Eine etwas heller und mehr gelblich gefärbte Substanz (II) wurde erhalten. Der N- und S-Gehalt sowie die Viscosität der Lösungen beider Desaminoalbumine war aber fast ganz gleich.

Die für die Analysen bestimmten Proben wurden fein zerrieben und bei 85° 2 Stunden getrocknet. Ebenso wurde auch eine Probe des reinen, dialysierten Ovalbumins (zum Vergleich) getrocknet. Die Analysenresultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Lösungen des Desaminoalbumins sind sehr ähnlich den Lösungen des Desaminocaseins (a. a. O.[3]), und nicht nur hinsichtlich der Farbe und Viscosität, sondern auch hinsichtlich der Fällbarkeit mit

Elektrolyten oder durch Aceton. Bekanntlich wird Ovalbumin durch $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ nicht koaguliert. Desaminoalbumin dagegen wird durch 0,1 m-$CaCl_2$, $BaBr_2$ oder $MgCl_2$, und sogar durch 1 n-NaCl koaguliert. Durch Aceton oder Alkohol ist Desaminoalbumin aus einer schwach basischen Lösung fast ebenso leicht fällbar wie Albumin. Die Teilchen des Desaminoalbumins diffundieren nicht durch eine dünne Kollodiummembran.

Tabelle 1

	N (nach Dumas)	S
Ovalbumin	14,42 %	1,63 %
Desaminoalbumin I . .	14,17	1,26
Desaminoalbumin II . .	14,12	1,38

Die Viscosität wurde mit einem Wi. Ostwaldschen Viscosimeter (Wasserzahl bei 25° C = 80,0 Sek.) im Thermostat bei 25,0° gemessen. Es wurde untersucht: 1. die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration des Desaminoalbumins (c), 2. die Abhängigkeit der Viscosität von der Zeit (t), 3. von der zugesetzten Konzentration der Lauge oder des Natriumchlorids. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zu ersehen. Überall wurde die spezifische Viscosität $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ berechnet und angegeben.

Tabelle 2

Die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration*)

Konzentration in %	Desaminoalbumin in 0,02 n-NaOH	Desaminoalbumin in 0,05 n-NaOH	Albumin in 0,02 n-NaOH
1,0	3,49	1,40	0,075
0,5	1,44	0,835	0,048
0,25	0,802	0,501	0,029
0,12	0,425	0,337	0,022
0,06	0,230	0,225	0,016

Die in der Tab. 2 angegebenen Zahlen zeigen, daß die Konzentration der Lauge einen großen Einfluß auf die Viscosität hat. Die Viscosität ist auch von dem Alter der Lösungen abhängig. Die in Tab. 2 angegebenen Meßergebnisse wurden bei Verwendung von 1 Tag alten Lösungen gewonnen. Das wichtigste Ergebnis in dieser Versuchsreihe ist aber das, daß die Viscosität des Desaminoalbumins 15—40-mal größer ist als die Viscosität des Albumins. Noch besser sind diese Verhältnisse in Abb. 1 sichtbar.

*) Die verdünnteren Lösungen wurden aus der konz. durch Verdünnung mit Wasser hergestellt. Das Konzentrationsverhältnis der Lauge zur Substanz bleibt konstant.

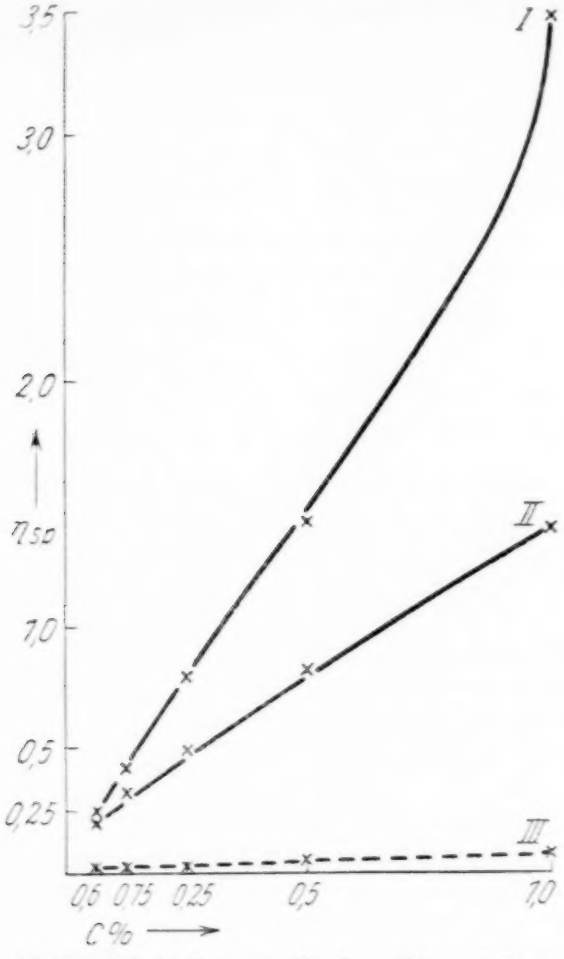


Abb. 1. Die Abhängigkeit der spezifischen Viscosität von der Konzentration (c) des Desaminoalbumins (Kurven I u. II) und Albumins (Kurve III)

Aus der Tab. 3 und Abb. 2 ist die Änderung der Viscosität mit der Zeit (t) zu ersehen.

Tabelle 3

$\eta_{sp} = f(t)$. 0,5 % Desaminoalbumin in 0,01 n-NaOH bei +25,0°

η_{sp}	1 Tag	nach	der	Herstellung	der	Lösung	. . .	1,44
„	3 Tage	„	„	„	„	„	. . .	1,03
„	5 „	„	„	„	„	„	. . .	0,895
„	7 „	„	„	„	„	„	. . .	0,745
„	10 „	„	„	„	„	„	. . .	0,558

1,0 % Desaminoalbumin in 0,05 n-NaOH bei 25,0°

η_{sp}	1 Tag	nach	der	Herstellung	der	Lösung	. . .	1,40
„	2 Tage	„	„	„	„	„	. . .	1,03
„	3 „	„	„	„	„	„	. . .	0,916
„	4 „	„	„	„	„	„	. . .	0,695
„	7 „	„	„	„	„	„	. . .	0,552

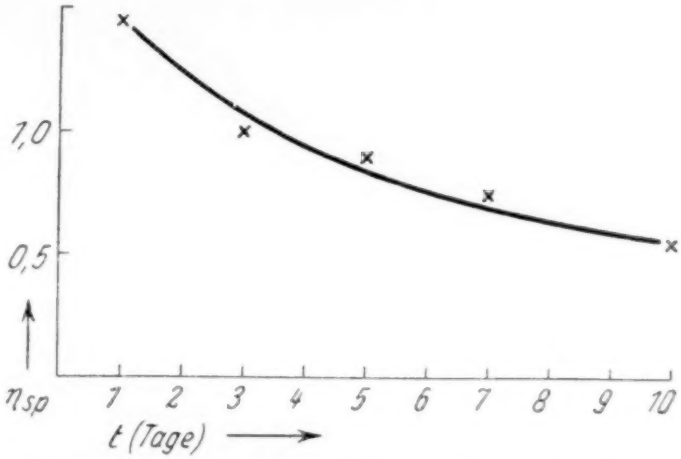


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Viscosität einer 0,5%-igen Lösung des Desaminoalbumins von der Zeit

In der Tab. 4 und Abb. 3 ist die Abhängigkeit der Viscosität von der zugesetzten Menge des Natriumhydroxyds sichtbar.

Tabelle 4

η_{sp} als Funktion der [OH']

NaOH Mol im Liter des Gemisches	Desaminoalbumin 0,5 %
0,002	η_{sp} = 0,738
0,006	1,168
0,010	1,440
0,015	1,165
0,020	0,874
0,100	0,492

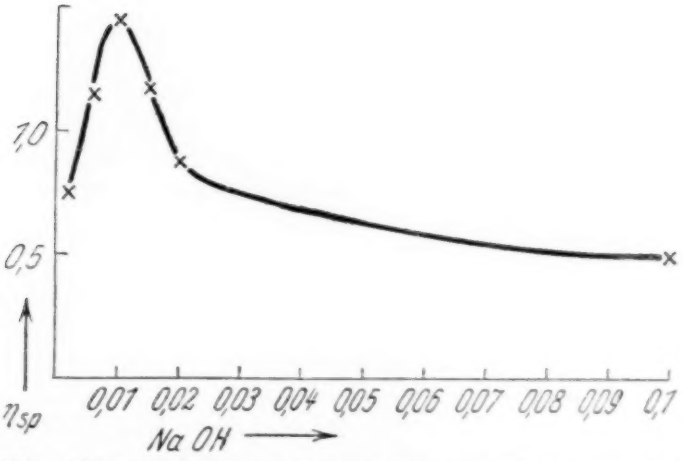


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Viscosität einer 0,5%-igen Lösung des Desaminoalbumins von der Konzentration des NaOH

Es besteht hier also ein deutliches Wirkungsmaximum des NaOH, ebenso wie es früher beim Desaminocasein beobachtet wurde [a. a. O. [5]]. Das unveränderte Ovalbumin dagegen hat kein solches Maximum; die Viscositätswerte sind viel kleiner und schwanken zwischen $\eta_{sp} = 0{,}025$ bis 0,052.

Durch Natriumchlorid oder andere Salze wird die η_{sp} vermindert, wie es aus der Tab. 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5

η_{sp} als Funktion der [NaCl]

NaCl Mol im Liter des Gemisches	Desaminoalbumin 0,5 % in 0,025 n-NaOH
0,000	0,925
0,002	0,798
0,005	0,620
0,010	0,565
0,050	0,402
0,200	0,245

B. Desaminoedestin. 5,0 g Edestin (Edestin aus Hanfsamen von Hoffmann-La Roche) wurde in 100 ccm 1 n-Essigsäure gelöst und zu der Lösung 2 g $NaNO_2$ (gelöst in 20 ccm Wasser) langsam zugesetzt. Bald nach der Zugabe der Nitritlösung entsteht ein Niederschlag, der nach 3 Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert wurde. Die Substanz wurde weiter ebenso wie Desaminoalbumin gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Desaminoedestin hat eine gelbbraune Farbe und ist in 0,02 n-NaOH schwer löslich. Die Substanz wurde in 0,05 n-NaOH aufgelöst, wobei eine rotbraune Lösung entstand.

3 Stunden bei 85—90° getrocknetes Desaminoedestin enthielt 17,40 % N (Bestimmungen nach Dumas), während ebenso getrocknetes Edestin 17,71 % N hatte.

Einige Viscositätsmessungen mit den Lösungen des Desaminoedestins im Vergleich mit entsprechenden Lösungen des Edestins sind in Tab. 6 angeführt. 1 %-ige Lösungen in 0,05 n-NaOH wurden mit Wasser progressiv verdünnt, ebenso wie im Falle des Desaminoalbumins.

Tabelle 6

Viscositätsmessungen an Desaminoedestin und Edestin

Konzentration in %	Desaminoedestin	Edestin
1 %	0,328	0,126
0,5	0,226	0,092
0,25	0,131	0,056
0,12	0,086	0,029

Besprechung der Ergebnisse

Nach den grundlegenden Untersuchungen von H. Staudinger und seiner Schule[4]) ist es jetzt sichergestellt, daß die Viscosität der Lösungen verschiedener Stoffe hauptsächlich von der Molekülgestalt abhängt. Bezüglich der Proteine wurde das besonders durch die Arbeiten von Polson[5]) und Neurath[6]) bestätigt und präzisiert. Es besteht somit kein Zweifel, daß auch die vom Verfasser festgestellte hohe Viscosität der Desaminoproteine durch die fadenförmige Gestalt der in den Lösungen befindlichen Moleküle bedingt ist. Bei der Desaminierung erfolgt also die Umwandlung der Sphäroproteine in Linearproteine.

Die Tatsache, daß bei der Desaminierung ein Sphäroprotein in ein Linearkolloid verwandelt wird, kann als Beweis dafür erbracht werden, daß die freien Aminogruppen der Lysinradikale einen entscheidenden Einfluß auf die Biegung und Knäuelung der Peptidketten haben. Es ist schon lange bekannt, daß diese Aminogruppen mit den freien Carboxylgruppen der Aminodicarbonsäureradikale salzartige Bindungen geben können, wobei sogenannte „Salzbrücken" entstehen. Solche Salzbrücken können in einer und derselben Peptidkette Biegungen hervorrufen nach dem in Abb. 4 gezeichneten Schema. Nach Desaminierung kann dann eine Streckung der Peptidkette erfolgen[7]). Außerdem können Salzbrücken auch zwischen zwei nebenstehenden Peptidketten entstehen. Bei der Desaminierung erfolgt in diesem Falle die Auflockerung des Faserbündels der Ketten, wobei einige Ketten oder Kettenbündel auch ganz abspreizen können[8]) (nach dem in Abb. 5 gezeichneten Schema). Bei der Desaminierung werden also die Moleküle der Sphäroproteine eigenartig denaturiert. Auch bei der

[4]) Vgl. z. B. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935); Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. 1941.

[5]) A. Polson, Kolloid-Z. 88, 51 (1939).

[6]) H. Neurath, J. Amer. chem. Soc. 61, 1841 (1939).

[7]) F. Haurowitz, Kolloid-Z. 71, 198 (1935); K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie, II. Bd. 1940.

[8]) G. Ettisch u. G. V. Schulz, Biochem. Z. 239, 48 (1931); H. Nitschmann u. H. Guggisberg, Helv. chim. Acta 24, 434, 574 (1941).

üblichen Denaturierung wird die Viscosität erhöht[8]), jedoch bei weitem nicht so viel als bei der Desaminierung.

Viele Einzelheiten sind bei den Desaminoproteinen noch unklar. Im Falle des Desaminocaseins sowie Desaminoedestins werden alle freien Aminogruppen der Lysinradikale durch Hydroxyle ersetzt, im Falle des Desaminoalbumins ist der

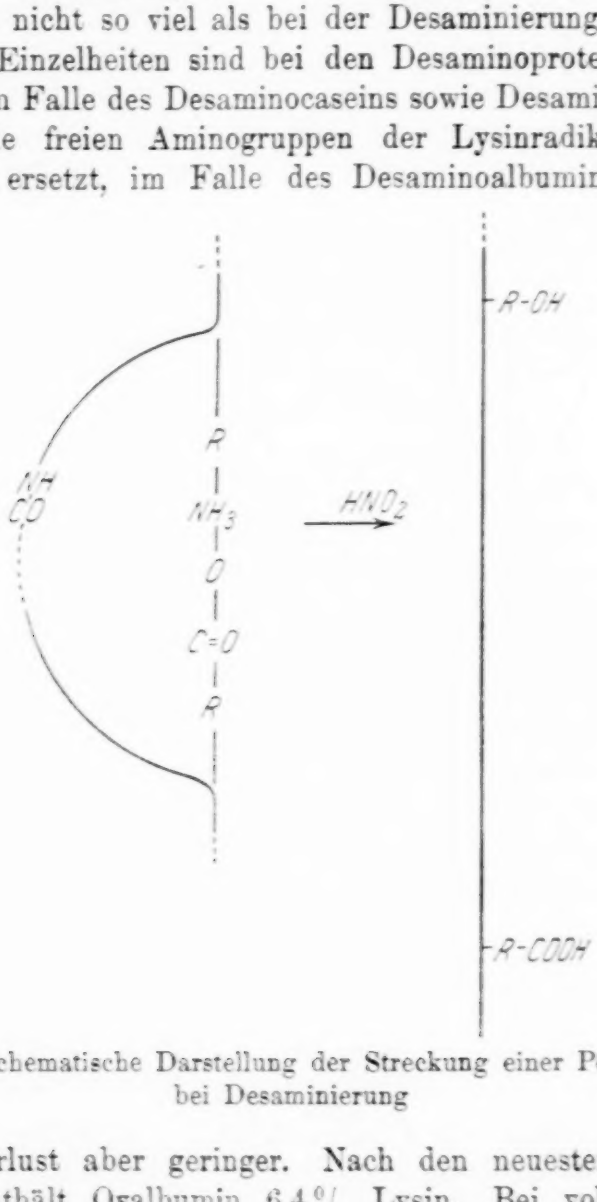


Abb. 4. Schematische Darstellung der Streckung einer Peptidkette bei Desaminierung

Stickstoffverlust aber geringer. Nach den neuesten Bestimmungen enthält Ovalbumin 6,4% Lysin. Bei vollständiger Desaminierung der freien Aminogruppe der Lysinradikale sollte der N-Verlust also 0,61% sein. Aus der Tab. 1 ist aber zu ersehen, daß der tatsächliche Verlust viel geringer ist, nämlich 0,275%. Aus dieser Tatsache könnte man schließen, daß

[8]) M. L. Anson u. A. E. Mirsky, J. Physiol. **60**, 50 (1925); W. J. Loughlin u. W. C. M. Lewis, Biochemical J. **26**, 476 (1932); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942).

die Desaminierung nur unvollständig vollzogen wäre. Um die Frage zu klären, wurde eine Probe des Albumins noch stärker als die übrigen mit HNO_2 behandelt, nämlich mit einer weiteren Portion von $NaNO_2$ versetzt und 30 Minuten bei 50° erwärmt. Die sorgfältig gewaschene und getrocknete Probe wurde analysiert und kein weiterer Stickstoffverlust festgestellt. Im Gegenteil — dieses Desaminoalbumin enthielt 14,31 % N, also sogar etwas mehr N als die übrigen. Es ist aber auch möglich, daß der geringe N-Verlust nicht auf unvollständige Desaminierung, sondern auf Einführung neuer N-haltiger Gruppen hinweist. Die Lösungen der Desaminoproteine sind gelblich (verdünnte) oder sogar rotbraun (konzentriertere 0,5—1 %) gefärbt, ein Hinweis, daß im Molekül neue Chromophore eingetreten sind. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Iminogruppen der Histidinradikale können Nitrosogruppen entstehen, durch Einwirkung von Salpetersäure (die aus HNO_2 entstehen kann) auf aromatische Radikale auch Nitrogruppen.

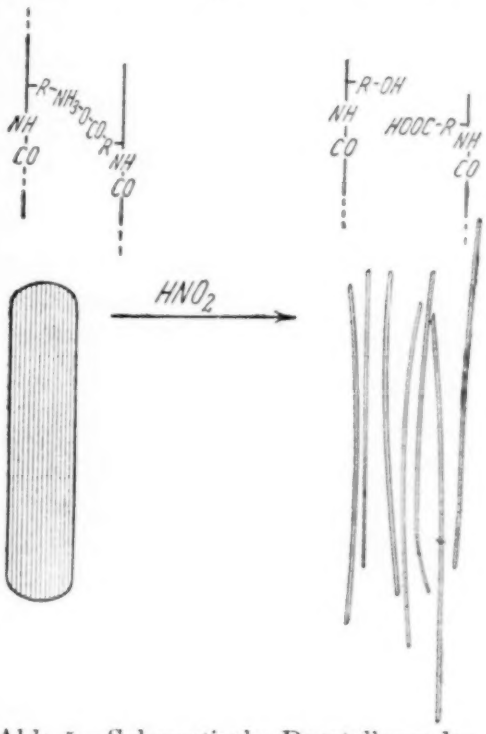


Abb. 5. Schematische Darstellung der Umwandlung eines korpuskularen Proteinteilchens in ein Linearkolloid als Folge der Desaminierung, wobei die zwischen den Peptidketten bestehenden „Salzbrücken" gesprengt werden

Es ist auch noch nicht geklärt, in welchem Umfange die hydrolytische Spaltung der Peptidketten bei der Desaminierung stattfindet. Von den bisherigen Untersuchungen [a. a. O.[1])] kann man schließen, daß ein weitgehender Abbau nicht stattfindet. Auch die hier angeführten Versuche mit dem Desaminoalbumin zeigten, daß hinsichtlich der Dialyse und Fällbarkeit, sowie auch bezüglich der Viscosität die Substanz als ein makromolekularer Stoff sich verhält. Es wäre doch interessant, die Frage z. B. mit Hilfe der Ultrazentrifuge näher aufzuklären.

Zusammenfassung

Anschließend an die früheren Untersuchungen über das Desaminocasein wurde auch die Viscosität der Lösungen von Desaminoalbumin und Desaminoedestin gemessen. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration des Desaminoproteins, von der Zeit, sowie von der Konzentration der Lauge und von Salzkonzentration. Die Lösungen des Desaminoalbumins, ebenso wie die früher untersuchten Lösungen des Desaminocaseins haben eine sehr hohe Viscosität. Auch die Lösungen des Desaminoedestins haben größere Viscosität als entsprechende Lösungen des Edestins. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die Moleküle der verwendeten Sphäroproteine bei Desaminierung in Linearkolloide umgewandelt werden. Die freien Aminogruppen der Lysinradikale haben also einen entscheidenden Einfluß auf die Biegung und Zusammenlagerung der Peptidketten.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. M. Straumanis dankt der Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm während der Ausführung dieser Arbeit zeigte. Ebenso danke ich auch Frl. Assistentin A. Dombrovski für die Ausführung der N- und S-Bestimmungen.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Institutes der Universität Freiburg/Br.

Über topochemische Reaktionen der Cellulose

309. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger, W. Döhle**[2]) und **O. Heick**[3])

(Eingegangen am 3. November 1942)

I. Frühere Beobachtungen über topochemische Reaktionen der Cellulose

Heterogene Reaktionen, die in der anorganischen Chemie von großer Bedeutung sind, treten bei Umsetzungen von niedermolekularen organischen Stoffen relativ selten auf; denn diese sind in der Regel so leicht löslich, daß Reaktionen fester niedermolekularer Stoffe mit Flüssigkeiten oder Lösungen im allgemeinen nicht in der festen Phase erfolgen, sondern in Lösung. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei makromolekularen Verbindungen. Viele derselben sind in Lösungsmitteln unlöslich. Deshalb finden hier Umsetzungen in der festen Phase statt, wenn sie mit Flüssigkeiten oder Lösungen in Reaktion treten[4]).

Solche heterogene Reaktionen finden sich z. B. bei Cellulose und Cellulosederivaten; dabei sind zwei Fälle denkbar.

[1]) 308. Mitteilung vgl. H. Staudinger, Z. Elektrochem., im Druck; 84. Mitt. über Cellulose; 83. Mitt. vgl. O. H. Weber u. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **161**, 20 (1942).

[2]) Vgl. Diss. W. Döhle, Freiburg/Br. 1942, D 25.

[3]) Vgl. Diss. O. Heick, Freiburg/Br. 1941, D 25. Die ersten Beobachtungen über topochemische Reaktionen an Cellulose wurden von O. Heick gemacht. Die Untersuchungen konnten von demselben wegen Einberufung zum Militärdienst nicht weitergeführt werden und wurden deshalb von W. Döhle fortgesetzt.

[4]) Im folgenden sollen nur die heterogenen Reaktionen von festen Stoffen mit Flüssigkeiten oder Lösungen behandelt werden, nicht aber mit festen oder gasförmigen Stoffen.

In dem einen ist sowohl das Ausgangsprodukt als auch das Reaktionsprodukt unlöslich. Hierher gehört z. B. der Abbau der Cellulose sowie ihre Überführung in Cellulosenitrate. In einem anderen Fall, wie z. B. bei der technischen Acetylierung der Cellulose, findet die Umsetzung anfänglich in heterogener Reaktion statt; dann geht das Reaktionsprodukt allmählich in Lösung, so daß die Bildung von Triacetaten im gelösten Zustand, also in homogener Reaktion erfolgt.

Diese heterogenen Reaktionen werden je nach der Lagerung der Cellulosemoleküle und je nach der Größe der Cellulosekrystallite verschieden schnell verlaufen. Da die Geschwindigkeit der Umsetzung von der Anordnung der Makromoleküle im festen Zustand abhängig ist, kann man nach V. Kohlschütter[1]) solche Reaktionen als „topochemische" bezeichnen; denn, wie dieser Autor bei heterogenen Umsetzungen anorganischer Verbindungen nachwies, hängt der Verlauf ein und derselben Reaktion von der räumlichen Anordnung des festen Reaktionspartners ab. Die verschiedenen Bildungsformen ein und desselben Stoffes können sich also mit dem gleichen Reagens mit verschiedener Geschwindigkeit umsetzen. Es ist so auch bei der Cellulose die Frage zu stellen, wieweit die Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose von der Anordnung ihrer Makromoleküle im festen Zustand abhängt.

Es ist in der Cellulosechemie schon lange bekannt, daß die verschiedenen Cellulosesorten bei heterogenen Umsetzungen große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigen. So verhalten sich die Oxycellulosen und die Hydrocellulosen in bezug auf ihre Anfärbbarkeit, Kupferzahl und Löslichkeit in NaOH verschieden von den nativen Cellulosen. Aber dieses unterschiedliche Reagieren der genannten Cellulosesorten fällt nicht unter die Gruppe der topochemischen Reaktionen, da es sich dabei um Verbindungen verschiedenen Baues handelt; denn die Hydrocellulosen sind mehr oder weniger abgebaute Cellulosealdehyde[2]), während die Oxycellulosen abgebaute Cellulose-

[1]) Vgl. V. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 1 (1919); Helv. chim. Acta **12**, 512 (1929); über die Definierung der topochemischen Reaktion vgl. H. Nitschmann, Helv. chim. Acta **21**, 1609 (1938).

[2]) H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941).

carbonsäuren darstellen[1]), die weiter noch Fehlerstellen im Cellulosemolekül enthalten können[2]). Schließlich unterscheiden sich nach neuen Untersuchungen die Fasercellulosen von den Holzcellulosen durch ihren Carboxylgehalt; sie sind also nicht identische Cellulosen[3]).

Bei früheren Arbeiten hat man vielfach übersehen, daß die verschiedenen Cellulosen nicht identisch sind und hat trotzdem von topochemischen Reaktionen der Cellulose gesprochen, obwohl es sich um Umsetzungen von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades handelte. So haben z. B. R. O. Herzog und G. Londberg[4]) die Beobachtung gemacht, daß Kunstfasern, wie Kupferseide, Nitroseide und Viscose rascher acetyliert werden als die Naturfasern, wie z. B. die Ramie. Man kann aber nicht ohne weiteres sagen, daß es sich hier um rein topochemische Reaktionen handelt, da die angewandten Cellulosen einen verschiedenen Polymerisationsgrad besitzen[5]), und zwar ist die Ramiecellulose eine solche vom Polymerisationsgrad 3000, während die Cellulosen der Kunstfasern stark abgebaut sind und einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 200—400 haben. Es ist deshalb möglich, daß die Verschiedenheiten in ihrer Acetylierungsgeschwindigkeit auf Unterschiede im Polymerisationsgrad zurückzuführen sind. Weiter sprechen K. Hess und C. Trogus in ihrer umfangreichen Untersuchung: „Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose“[6]), in der sie die Acetylierungsgeschwindigkeit von verschiedenen Cellulosesorten studieren, ebenfalls von topochemischen Reaktionen. Aber auch hier sind die angewandten Cellulosen nicht durch Bestimmung des Polymerisationsgrades

[1]) E. Husemann u. O. H. Weber, Naturwiss. **30**, 280 (1942); J. prakt. Chem. [2] **161**, 1, 20 (1942).

[2]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1940).

[3]) E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **159**, 334 (1942).

[4]) R. O. Herzog u. G. Londberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 329 (1924).

[5]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); derselbe u. K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. **526**, 72 (1936).

[6]) K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **15**, 157 (1931).

charakterisiert. Man weiß deshalb nicht, ob die Cellulosen, die sich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden, wirklich identische Cellulosen sind.

Um die Abhängigkeit des Verlaufes von heterogenen Reaktionen bei den verschiedenen allotropen Modifikationen der Cellulose zu studieren, und um zu untersuchen, wieweit die Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose von der Anordnung ihrer Makromoleküle abhängt, ist es notwendig, daß man Umsetzungen von verschiedenen Cellulosen prüft, die aus ein und demselben Makromolekül bzw. aus einem gleichartigen Gemisch von Makromolekülen bestehen und sich lediglich in bezug auf die Anordnung derselben im festen Zustand unterscheiden.

Wenn man bei Cellulosen von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad, aber von verschiedenem Aufbau der Krystallite, Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung desselben Reagenzes unter gleichen Bedingungen feststellt, dann werden solche heterogene Reaktionen als „topochemisch" bezeichnet, da in diesem Fall der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit durch die Verschiedenheit der Anordnung der Makromoleküle bedingt ist. Daß solche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Cellulose je nach Anordnung der Makromoleküle zu erwarten sind, zeigen schon Versuche bei niedermolekularen organischen Stoffen. So konnten z. B. P. A. Thiessen und E. Beger[1]) nachweisen, daß Schichten von Fettsäuren Farbstoffe in ganz verschiedener Weise absorbieren, je nachdem, ob an der Oberfläche CH_3- oder COOH-Gruppen gelagert sind.

II. Die verschiedenen Gruppen von topochemischen Reaktionen der Cellulose

Daß Cellulosen gleichen Durchschnittspolymersationsgrades, aber unterschiedlichen Aufbaues Unterschiede in der Festigkeit, Quellbarkeit und Löslichkeit zeigen, darüber liegen in der neueren Literatur zahlreiche Untersuchungen vor, und zwar wurde eine starke Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaften vom „übermolekularen" Bau der Cellulose festgestellt.

[1]) P. A. Thiessen u. E. Beger, Kolloid-Z. 89, 175 (1939).

Ganz besonders auffallend sind die Unterschiede in der Löslichkeit der Cellulosen in Natronlauge; denn eine umgefällte Cellulose vom Polymerisationsgrad 1000 löst sich in 10%iger Natronlauge oder Lithiumlauge in der Kälte unter Quellung auf, während die nativen Fasercellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad ungelöst bleiben und mercerisiert werden[1]. Diese Unterschiede in der Löslichkeit von abgebauten nativen und regenerierten Cellulosen sind vor allem von O. Eisenhut eingehend studiert worden[2].

Solche Unterschiede in der Löslichkeit finden sich nicht nur bei den Cellulosen selbst, sondern auch bei ihren Derivaten. So sind z. B. die Acetate von nativen Cellulosen von einem Polymerisationsgrad über 500 in m-Kresol und Chloroform fast unlöslich, während die von umgefällten Cellulosen vom Polymerisationsgrad 500—2000 sich in organischen Lösungsmitteln unter Quellung lösen[3].

Zur Erklärung dieser Unterschiede sind verschiedene Annahmen diskutiert worden[4], z. B. daß die nativen Cellulosen Querbrücken unbekannter Art enthalten, oder daß eine „Kittsubstanz" vorhanden ist, die diese Unlöslichkeit verursacht. Schließlich können auch verschiedene „Bildungsformen" ein und derselben Cellulose vorliegen[5]. Nach neueren Untersuchungen ist letzteres wahrscheinlich[6].

Ob sich Cellulosen gleichen Polymerisationsgrades, aber unterschiedlichen Baues bei chemischen Umsetzungen verschieden verhalten, also über die eigentlichen topochemischen Reaktionen, liegen bis jetzt wenig Untersuchungen vor. Folgende Gruppen von heterogenen Reaktionen der Cellulose sind bekannt:

1. Abbau der Cellulose durch Säuren, Oxydationsmittel oder durch Erhitzen.

[1] H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 6 (1939).

[2] O. Eisenhut, Cellulosechemie **19**, 45 (1941).

[3] H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[4] O. Eisenhut, Cellulosechemie a. a. O.

[5] Im Sinne von Kohlschütter, vgl. Anm. 1, S. 192.

[6] Vgl. H. Staudinger, Cellulosechemie **20**, 11 (1942); nach unveröffentlichten Versuchen von H. Stock.

2. Die Umsetzung an Hydroxylgruppen.

3. Reaktionen, bei denen die Hydroxylgruppen unter gleichzeitigem Abbau umgesetzt werden.

Was die erste Gruppe von Reaktionen betrifft, so hat O. Eisenhut festgestellt, daß die nativen Cellulosen mit Säuren langsamer abgebaut werden als die mercerisierten und regenerierten[1]). Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung der glucosidischen Bindungen ist also von der Lagerung der Cellulosemoleküle abhängig[2]). Auf solchen Unterschieden in der Abbaugeschwindigkeit der verschiedenen Cellulosemodifikationen beruht die Tatsache, daß die Nitrierung der nativen Cellulosen und Hydratcellulosen mit einem Gemisch von Phosphorsäure–Salpetersäure und Phosphorsäure–Schwefelsäure nicht gleichartig verläuft. Während aus den nativen Cellulosen mit diesen Nitriergemischen Nitrate von ungefähr gleichem Polymerisationsgrad entstehen, die den Ausgangscellulosen polymeranalog sind, bilden sich aus den Hydratcellulosen, also den mercerisierten und umgefällten Cellulosen mit dem Phosphorsäure–Salpetersäuregemisch Nitrate, die den Ausgangscellulosen polymeranalog sind, während die „Schwefelsäurenitrate" ziemlich stark abgebaut sind. Es können deshalb die verschiedenen Cellulosemodifikationen durch ihre „Nitrierungszahl" charakterisiert werden. Diese stellt das Verhältnis des Polymerisationsgrades der „Schwefelsäurenitrate" zu dem der „Phosphorsäurenitrate" dar. Die Vertreter der polymerhomologen Reihe der nativen Cellulosen besitzen die Nitrierungszahl von ungefähr 1, während die der umgefällten und mercerisierten Cellulosen etwa 0,5 beträgt[3]).

In der zweiten Gruppe von Cellulosereaktionen, die die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen behandelt, ist bekannt, daß Cellulosen nach der Behandlung mit Natronlauge und Pyridin sich schneller acetylieren lassen

---

[1]) O. Eisenhut u. E. Schwartz, D. Chemie **55**, 3791 (1942).

[2]) Es ist zu untersuchen, ob der oxydative Abbau der verschiedenen Modifikationen der Cellulose verschieden rasch verläuft. Derartige Unterschiede sind z. B. für die Beurteilung des Bleichprozesses von Bedeutung.

[3]) H. Staudinger u. R. Mohr, J. prakt. Chem. [2] **158**, 233 (1941).

als ohne diese Vorbehandlung[1]). Weiter findet sich die Angabe, daß feuchte Cellulosen nach dem Trocknen in einen „verhornten" Zustand übergehen und dadurch besonders reaktionsträge werden[2]). In dem deutschen Reichspatent 544777 wird von der I. G.-Farbenindustrie ein Verfahren zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Cellulose beschrieben, das darauf beruht, daß Cellulosen mit Wasser, Salzlösungen, Laugen vorgequollen werden und daß diese Quellmittel durch organische Flüssigkeiten, wie Eisessig, Pyridin, Benzol oder Nitrobenzol verdrängt werden. Die so erhaltenen Organogele der Cellulosen zeichnen sich durch besonders hohe Reaktionsfähigkeit, z. B. durch leichte Acetylierbarkeit aus[3]). Da durch diese Vorbehandlung die Größe der Cellulosemoleküle nicht verändert wird, so muß also die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen von dem inneren Aufbau der festen Cellulosen abhängen. Diese Frage wurde in der nachfolgenden Arbeit eingehend studiert.

Viele Reaktionen der Cellulosen erfolgen derart, daß gleichzeitig bei der Umsetzung der Hydroxylgruppen ein Abbau eintritt; sie gehören also in die dritte Gruppe der Cellulosereaktionen. Dies ist z. B. bei der technischen Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure bzw. Chlorzink der Fall; K. Hess und C. Trogus[4]) haben diese Art der Acetylierung behandelt. Aber diese Arbeit gibt keinen Aufschluß darüber, wieweit es sich um topochemische Reaktionen handelt, also um Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose, bedingt durch den verschiedenen Bau der Krystallite, da der Polymerisationsgrad der Ausgangsmaterialien nicht bestimmt wurde, und ebenso nicht festgestellt wurde, wie weit gleichzeitig bei der Acetylierung ein Abbau der Cellulosekette eintritt.

---

[1]) K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1460 (1928); K. Werner, Z. angew. Chem. 50, 127 (1937).

[2]) D. Krüger, Celluloseacetate, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933, S. 8; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1928, S. 350. Vgl. z. B. DRP. 184145 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

[3]) Vgl. O. Faust, Celluloseverbindungen, Verlag Springer 1935, Bd. I, S. 62.

[4]) K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) 15, 157 (1931).

In diese Gruppe von Reaktionen gehört auch eine große Reihe Oxydationsreaktionen; denn bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose werden Glucosereste anoxydiert und gleichzeitig die Celluloseketten mehr oder weniger abgebaut[1].

III. Über die Acetylierung der Cellulose

Um zu untersuchen, wieweit die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen vom Aufbau des Cellulosematerials abhängig ist, wurde die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid–Pyridin studiert[2]; denn nach früheren Untersuchungen führt dieses Verfahren zu polymeranalogen Produkten. Das Cellulosemolekül wird also nicht acetolytisch abgebaut[3]. Es wurde auch nochmals durch besondere Versuche festgestellt, daß auch bei sehr langer Einwirkung eines Acetylierungsgemisches von Essigsäureanhydrid–Pyridin auf die verschiedenen Cellulosen bei 60° kein Abbau der Cellulose erfolgt[4]. Diese Acetylierung kann dabei so gestaltet werden, daß sie vollkommen heterogen verläuft; denn die Triacetate der höherpolymeren nativen und mercerisierten Cellulosen sind unlöslich. Bei den stärker abgebauten Produkten sind zwar ihre Triacetate löslich, aber diejenigen Produkte, die noch nicht völlig acetyliert sind, sind unlöslich. Man hat also hier tatsächlich die Möglichkeit, den Einfluß des Baues der festen Cellulose auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylgruppen in heterogener Reaktion zu studieren.

Als Ausgangsmaterial für das Studium dieser Frage dienten polymerhomologe Reihen von Baumwoll- und Ramiecellulosen. Amerikanische Baumwollcellulose[5] wurde durch je 8-stündige Extraktion mit Aceton und Benzol und 2-stündiges Auskochen mit 2%iger Natronlauge unter Luftausschluß von Verunreinigungen

---

[1] H. Staudinger u. E. Roos, Melliands Textilber. 22, 369 (1941).

[2] K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1460 (1928).

[3] H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

[4] Vgl. Dissertation O. Heick, 1941, D 25.

[5] Die amerikanische Baumwolle erhielten wir von der Baumwollspinnerei Kollnau. Für das freundliche Entgegenkommen danken wir an dieser Stelle Herrn Direktor Jeanmaire bestens.

befreit. Durch Einwirkung von Natriumbisulfat auf die Cellulose bei 55°[1]) wurde eine polymerhomologe Reihe von Fasercellulosen hergestellt, die nach röntgenographischen Untersuchungen den Aufbau der nativen Ausgangscellulosen besitzen; dieser wird also durch den Säureabbau nicht zerstört[2]). Vier polymerhomologe Vertreter dieser Cellulosen wurden durch 24-stündiges Behandeln mit 20%iger überschüssiger Natronlauge bei 0° mercerisiert; die mercerisierten Cellulosen sind den Ausgangscellulosen polymeranalog, vorausgesetzt, daß die Mercerisation unter vollständigem Luftausschluß vorgenommen wird[3]).

Ganz analog wurden aus gereinigter Ramie[4]) polymerhomologe Vertreter von Ramiecellulosen hergestellt und aus diesen durch Mercerisation polymeranaloge mercerisierte Produkte erhalten. Ähnliche Versuche wurden mit Flachs und Hanf ausgeführt; diese sind aber in der vorliegenden Arbeit nicht enthalten, da sie sich wie Baumwolle- und Ramiecellulosen verhalten.

Um die Acetylierungsgeschwindigkeit der nativen und mercerisierten Cellulosen zu vergleichen, wurde auf 0,1—0,2 g im Hochvakuum getrocknete Cellulose nach dreistündigem Vorquellen mit trockenem Pyridin während 24 Stunden bei 60° 25 ccm eines Acetylierungsgemisches einwirken lassen, das aus 10 Volumenteilen Essigsäureanhydrid und 16 Volumenteilen Pyridin bestand.

Um den Acetylgehalt der acetylierten Cellulose zu bestimmen, wurde mit Eiswasser das Essigsäureanhydrid–Pyridin entfernt; darauf mit Wasser und Methylalkohol aus-

[1]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937).

[2]) E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. **27**, 693 (1939); Z. physik. Chem. (B) **45**, 193 (1940).

[3]) Vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier **18**, 690 (1938); W. Weltzien, G. Stollmann, A. Schott, Zellwolle dtsch. Kunstseide-Z. **46**, 379 (1941).

[4]) Gereinigte und ungereinigte Ramie erhielten wir von der Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft, Emmendingen. Für das freundliche Entgegenkommen danken wir an dieser Stelle Herrn Direktor Otto bestens.

gewaschen und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum getrocknet. Der Acetylgehalt derselben wurde nach der Methode von R. Kuhn und H. Roth[1]) bestimmt[2]). Der so gefundene Acetylgehalt der acetylierten Cellulosen wird in den nachfolgenden Tabellen in % Acetyl angegeben. Um eine Übersicht über die Höhe der Acetylierung zu ermöglichen, wird in Tab. 1 der Acetylgehalt der verschiedenen Acetylcellulosen angeführt.

Tabelle 1

Acetylgehalt verschiedener Celluloseacetate

$^1/_2$ Acetat:	1-OH-Gruppe von 2 Glucoseresten verestert	11,8%	CH_3CO
Monoacetat:	1-OH-Gruppe eines Glucoserestes	21,1	„
$1^1/_2$ Acetat:	3-OH-Gruppen von 2 Glucoseresten	28,7	„
Diacetat:	2-OH-Gruppen eines Glucoserestes	34,9	„
$2^1/_2$ Acetat:	5-OH-Gruppen von 2 Glucoseresten	40,2	„
Triacetat:	3-OH-Gruppen eines Glucoserestes	44,8	„

IV. Über aktive, inaktive und halbaktive Cellulosen

Acetyliert man die verschiedenen Cellulosemodifikationen in der angegebenen Weise mit dem Acetylierungsgemisch, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß diese einen ganz verschiedenen Acetylgehalt aufweisen, je nachdem man von nativer oder mercerisierter Cellulose ausgegangen ist. Die polymerhomologen Vertreter der mercerisierten und im Hochvakuum getrockneten Cellulosen, also der Hydratcellulosen, besitzen danach nur einen Acetylgehalt von ungefähr 0,5%. Sie sind also ganz schwach, eventuell nur oberflächlich acetyliert. Diese mercerisierten Cellulosen werden deshalb im folgenden als „inaktive" Cellulosen bezeichnet. Bei bestimmter Vorbehandlung mit organischen Lösungsmitteln, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, gehen diese inaktiven Cellulosen in eine neue Modifikation über, die nach dem Trocknen im Hochvakuum unter gleichen Acetylierungsbedingungen bis zu einem Acetylgehalt von etwa 20—25%

[1]) R. Kuhn u. H. Roth, im Buch von F. Pregl u. H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935, 4. Auflage, S. 235.

[2]) Die Acetylgehaltbestimmungen wurden von Frl. M. Streiber durchgeführt.

acetyliert wird. Gegen das Acetylierungsgemisch reaktionsfähige Cellulosen bezeichnen wir als „aktive" Cellulosen. Umgefällte Cellulosen, z. B. Zellwollen, also ebenfalls Hydratcellulosen, sind gegen das Acetylierungsgemisch inaktiv; sie werden nur zu 0,5% acetyliert. Bei bestimmter Vorbehandlung gehen diese in einen „hochaktiven" Zustand über, in dem sie unter den gleichen Bedingungen zu ungefähr 30% acetyliert werden. Es zeigen also Fasercellulosen von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad, je nach der Vorbehandlung auffallende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, auch nachdem sie im Hochvakuum getrocknet sind, während man früher annahm, daß durch entsprechende Vorbehandlung in den gequollenen Zustand gebrachte Cellulosen, also Organogele, leichter reagieren, als solche im ungequollenen verhornten Zustand[1]).

Diese aktiven Cellulosen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und werden durch Wasser, aber auch schon durch Luftfeuchtigkeit in inaktive Cellulosen verwandelt. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der aktiven Cellulosen erfordert also sorgfältiges Arbeiten; Schwankungen in den Versuchsresultaten in der folgenden Arbeit hängen z. Teil mit dieser Feuchtigkeitsempfindlichkeit zusammen.

Die polymerhomologen Vertreter der nativen Baumwolle werden unter gleichen Bedingungen zu etwa 10% acetyliert und werden deshalb als „halbaktiv" bezeichnet. Diese halbaktiven Cellulosen lassen sich durch eine Behandlung mit organischen Lösungsmitteln nicht in einen aktiven Zustand überführen und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den Hydratcellulosen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß diese halbaktiven nativen Cellulosen auch durch Behandeln mit Wasser ihre Aktivität nicht verlieren, solange sie nicht im Hochvakuum längere Zeit erhitzt werden.

Bei diesen Acetylierungsversuchen macht man weiter die Feststellung, daß Vertreter ein und derselben polymerhomologen Reihe von verschiedenem DP stets das gleiche Verhalten gegen das Acetylierungsgemisch zeigen. Es hängt also nicht

[1]) DRP. 544777 der I. G.-Farbenindustrie; vgl. O. Faust, Celluloseverbindungen, Verlag Springer, Bd. I, S. 62.

von dem Polymerisationsgrad ab, ob eine Cellulose sich gegen das Acetylierungsgemisch inaktiv, halbaktiv oder aktiv verhält, sondern diese Reaktionsfähigkeit ist durch den inneren Aufbau der Cellulosefasern bedingt; es handelt sich also um typisch topochemische Reaktionen. Dieser Aufbau wird, wie schon aus röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht[1]), nicht zerstört, wenn die Makromoleküle in der Faser in heterogener Reaktion abgebaut werden. Eine einmal durch das Wachstum ausgebildete Struktur ist also außerordentlich beständig[2]).

Durch weitere Versuche soll nachgewiesen werden, ob und wieweit die verschiedenen Cellulosemodifikationen abgebaut werden müssen, damit diese auffallenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verschwinden; denn bei sehr stark abgebauten Cellulosen werden sie voraussichtlich nicht mehr vorhanden sein, weil die Acetylierung nicht mehr rein heterogen verläuft.

V. Gegenseitige Umwandlung von aktiven in inaktive Cellulosen

Trocknet man mercerisierte Ramie- und Baumwollcellulosen im Hochvakuum und behandelt diese mit dem Acetylierungsgemisch, so sind dieselben, wie im vorigen Abschnitt erwähnt, inaktiv. Die Reaktionsprodukte enthalten ungefähr 0,5% Acetyl. Befeuchtet man dagegen diese Cellulosen vorher mit Wasser, behandelt dann mehrmals mit trocknem Pyridin unter Wechseln desselben und acetyliert dann die noch pyridinfeuchten Fasern mit einem Acetylierungsgemisch, so entstehen Produkte mit einem Acetylgehalt von ungefähr 25—28%.

Es ist dies ein Beispiel für die bekannte Tatsache, daß beim Trocknen eine mercerisierte Cellulose verhornt, und daß diese Verhornung durch Behandeln mit Wasser aufgehoben wird.

Aktive Cellulosen können aber auch im trocknen Zustand erhalten werden. Dazu müssen die wasserfeuchten mercerisierten Cellulosen mit in Wasser löslichen, flüchtigen, organischen Lösungsmitteln behandelt werden[3]). Solche Lösungsmittel sind z. B.

---

[1]) E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. **27**, 693 (1939); Z. physik. Chem. (B) **45**, 193 (1940); Naturwiss. **29**, 707 (1941).

[2]) M. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] **160**, 203 (1942).

[3]) Es gelingt auch, die wasserfeuchten Cellulosen mit Dämpfen — z. B. Acetondampf — zu aktivieren.

Tabelle 2

Acetylierung von polymerhomologer mercerisierter Baumwolle mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei 60° 24 Stunden

DP der Cellulose	Vorbehandlung der Cellulosen vor der Acetylierung	
	I Mit *Wasser* behandelt, getrocknet u. acetyliert	II Feuchte Faser mit *Pyridin* behandelt u. pyridinfeucht acetyliert
	Acetylgehalt in %	
2100	0,5	25,4
1050		26,5
760		26,9
620		27,8
420		27,9
330		28,2

Äthylalkohol, Propylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Tetrahydrofuran und Pyridin. Wenn man durch mehrmaliges Wechseln des organischen Lösungsmittels das Wasser vollständig aus der Cellulose verdrängt und dann das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, so erhält man eine aktive Cellulose, die rasch acetyliert wird. Auffallend ist dabei, daß diese Aktivierung unabhängig von der chemischen Natur des Lösungsmittels ist. Lediglich solche organische Lösungsmittel, die einen „wasserähnlichen Charakter" haben, wie Glykol oder Formamid, können die inaktive Cellulose nicht in eine aktive überführen. Ebenso ist Methylalkohol nicht wirksam. Versuche mit Glycerin wurden nicht ausgeführt, da sich dieses im Hochvakuum auch bei einer Temperatur von 100° nicht vollkommen entfernen läßt.

Aktive Cellulosen lassen sich weiter auch durch Behandeln mit wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln herstellen. Dazu müssen die inaktiven mercerisierten Cellulosen zuerst angefeuchtet werden. Dann wird wieder das Wasser durch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel verdrängt. In diesem Fall kann auch Methylalkohol verwandt werden, der an und für sich die Cellulose nicht aktiviert. Wenn man daraufhin die Cellulose mit flüchtigen wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, Estern, Äthern, Halogenderivaten oder Schwefelkohlenstoff behandelt und durch mehrmaliges Wechseln des Lösungsmittels das wasserlösliche, organi-

sche Lösungsmittel verdrängt, dann erhält man nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 60—100° die mercerisierte Cellulose in aktiver Form, die mit dem Acetylierungsgemisch rasch acetyliert wird. Diese aktiven Fasercellulosen sind äußerlich von den inaktiven nicht zu unterscheiden. In bezug auf Festigkeit (Reiß- und Knickbruchfestigkeit) zeigen die aktiven und inaktiven Fasern keine erkennbaren Unterschiede.

Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, sind nur die inaktiven Cellulosen reine Cellulosen, während die aktiven Cellulosen einige Prozent organisches Lösungsmittel inkludiert enthalten, das sich auch bei höherer Temperatur im Vakuum nicht entfernen läßt.

Man kann weiter die inaktiven Cellulosen auch durch schwer flüchtige organische Stoffe wie Paraffinöl aktivieren. Dazu wird aus den feuchten Cellulosen das Wasser durch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und dieses z. B. durch Benzol oder Cyclohexan verdrängt; das wasserlösliche organische Lösungsmittel wird endlich z. B. durch Paraffinöl oder Palmitinsäure ersetzt. Der nicht inkludierte Anteil dieser schwer flüchtigen Stoffe läßt sich nicht im Hochvakuum entfernen, da die Cellulose bei der dazu nötigen hohen Temperatur zerstört wird. Man kann lediglich den nicht inkludierten Anteil dieser schwer flüchtigen Stoffe durch Abpressen entfernen und dann das Acetylierungsgemisch zugeben. Eine Übersicht über die Resultate ist in Spalte 1 und 2 der nachstehenden Tab. 3 enthalten.

Diese Aktivierung der inaktiven Cellulosen geht nur vor sich, wenn diese vorher angefeuchtet sind. Behandelt man hingegen die inaktiven Cellulosen nach dem Trocknen im Hochvakuum mit den genannten organischen Lösungsmitteln, so werden diese nicht aktiviert. Beispiele dafür enthalten Tab. 4 und 5.

Um festzustellen, ob die inaktiven Cellulosen mit trocknem Pyridin oder anderen trocknen organischen Lösungsmitteln aktiviert werden, müssen sowohl die Cellulosen als auch die Lösungsmittel auf das sorgfältigste getrocknet werden; die mercerisierten Cellulosen verlieren ihren Wassergehalt bei 2—3-tägigem Stehen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur, oder nach etwa 1 Tag bei Erhitzen auf 60° im Hochvakuum. Ent-

Tabelle 3

Acetylierung von verschiedenen Cellulosen nach Behandeln mit organischen Lösungsmitteln

Cellulose behandelt mit	I Merceris. Baumw. DP = 2000	II Merceris. Ramie DP = 1200	III Native Baumw. DP = 2000	IV Zellwolle DP = 500	V Zellwolle DP = 450
	Acetylgehalt in %				
A. Nichtaktivierende Lösungsmittel					
Wasser	0,32	0,43	8,9	0,43	0,56
Glykol	1,30	0,71	10,3	0,57	0,34
Formamid	0,25	0,20	11,8	2,85	2,37
Methanol	2,54	2,64	10,7	0,64	0,87
B. Aktivierende Lösungsmittel a) Wasserlösliche (leicht flüchtig)					
Äthylalkohol	21,2	28,5	9,1	34,5	38,1
Propylalkohol	22,9	28,8	10,5	36,7	37,5
Butylalkohol	21,4	24,7	10,1	38,7	38,6
Tetrahydrofuran	20,5	23,2	8,8	35,3	39,8
Acetaldehyd	20,3	31,1	11,4	30,0	32,3
Aceton	21,3	21,0	10,6	35,2	34,6
Pyridin	22,0	20,5	11,0	33,6	30,9
b) Wasserunlösliche (leicht flüchtig)					
Hexan	19,9	22,2	11,5	37,2	38,8
Cyclohexan	20,1	23,0	10,0	36,4	42,0
Benzol	19,1	19,9	10,0	35,8	36,1
Toluol	20,3	19,8	9,1	37,5	35,3
Essigsäureäthylester	22,7	25,8	10,9	27,4	29,2
Äthyläther	20,6	22,5	10,3	35,4	35,7
Chlorbenzol	17,9	15,0	8,6	37,3	36,0
Brombenzol	17,4	25,0	9,1	36,0	39,4
Tetrachlorkohlenstoff	21,9	21,9	10,1	35,8	34,7
Schwefelkohlenstoff	23,6	24,4	9,4	30,4	30,5
c) Wasserunlösliche (schwer flüchtig)					
Paraffinöl	21,5	25,2	10,5	31,0	29,9
Palmitinsäure	19,2	22,7	10,6	33,4	33,9

Tabelle 4

Acetylierung nach Behandlung von inaktiven Ramiecellulosen im trockenen und feuchten Zustand mit Pyridin

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt	II I trocken mit *Pyridin* behandelt	III I mit *Wasser* und *Pyridin* behandelt
	Acetylgehalt in %		
1570	0,32	0,66	23,6
860	0,45	0,42	19,5

Tabelle 5

Acetylierung nach Behandlung von inaktiven Ramiecellulosen im trocknen und feuchten Zustand mit Cyclohexan

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt und getrocknet	II Faser I *trocken* mit *Cyclohexan* behandelt und getrocknet	III I mit *Wasser*, Methanol, Äther, Cyclohexan behandelt u. getrocknet
	Acetylgehalt in %		
1150	0,43	0,39	22,5
800	0,45	0,43	21,4
600	0,43	0,36	23,3
300	0,45	0,43	22,2

fernt man nicht die letzten Spuren von Wasser, so kann in die noch etwas wasserhaltige Cellulose das Pyridin eindringen und die Cellulose aktivieren; deshalb sind solche schlecht getrockneten Cellulosen nicht vollständig inaktiv[1]).

Deshalb müssen die organischen Lösungsmittel zur Herstellung von Inklusionscellulosen auf das sorgfältigste getrocknet werden, weil sonst das Wasser von der Cellulose aufgenommen wird. Wenn man z. B. eine mit wasserhaltigem Äther hergestellte „Äthercellulose" im Vakuum trocknet, so wird zuerst der Äther entfernt und dann erst das Wasser, so daß man schließlich beim Trocknen dieser feuchten Cellulose eine mehr oder weniger inaktive Cellulose erhält. Gerade am Anfang dieser Acetylierungsversuche begegneten wir der Schwierigkeit, daß eine mit Alkohol und Äther gewaschene Cellulose einmal aktiv und einmal mehr oder weniger inaktiv war, so daß der Acetylgehalt dieser unrichtig vorbehandelten Cellulosen nach der Acetylierung in weiten Grenzen schwankte. Dies machte anfangs dieses Gebiet außerordentlich unübersichtlich, bis schließlich erkannt wurde, daß die aktive Cellulose durch Wasser in eine inaktive Cellulose verwandelt wird und daß umgekehrt zur Überführung einer inaktiven Cellulose in eine aktive man von einer feuchten Cellulose ausgehen muß, deren

[1]) Bei den ersten Versuchen, vgl. Diss. O. Heick, war dies der Fall, da die mercerisierten Cellulosen nicht genügend lang im Hochvakuum getrocknet waren. Darum hatten diese nach dem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch einen Acetylgehalt von etwa $2^1/_2$—3%.

Wassergehalt vollkommen durch ein trocknes, wasserlösliches, organisches Lösungsmittel zu verdrängen ist.

Aus den Tab. 2 und 5 geht hervor, daß die Vertreter einer polymerhomologen Reihe von stark verschiedenem Polymerisationsgrad sich bei der Acetylierung gleichartig verhalten. Im nachfolgenden werden noch weitere Versuche angegeben, aus denen hervorgeht, daß die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe von Baumwoll- und Ramiecellulosen stets in der gleichen Weise aktiviert werden (Tab. 6 u. 7).

Tabelle 6

Aktivierung von polymerhomologer inaktiver Ramiecellulose mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln. [Vor der Acetylierung wurden sämtliche Fasern zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt	II I mit Wasser u. *Methanol* behandelt	III I mit Wasser, Methanol und *Äther* behandelt	IV I mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* behandelt	V I mit Wasser, Methanol, Äther und *Petroläther* behandelt	VI I mit Wasser, Methanol, Äther und *Benzol* behandelt
	Acetylgehalt in %					
1150	0,43	2,64	22,5	22,5	21,1	23,0
800	0,45	2,56	24,6	22,7	21,6	25,5
600	0,43	2,43	21,8	27,1	26,4	26,4
350	0,45	2,42	25,3	26,1	25,1	22,9

Tabelle 7

Aktivierung von polymerhomologen inaktiven Baumwollen durch verschiedene organische Lösungsmittel. [Vor der Acetylierung wurden sämtliche Fasern zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt	II I mit Wasser und *Pyridin* behandelt	III I mit Wasser, Methanol, Äther und *Benzol* behandelt	IV I mit Wasser, Methanol, Äther und *Tetrachlorkohlenstoff* behandelt	V I mit Wasser, Methanol, Äther und *Essigester* behandelt
	Acetylgehalt in %				
2500	0,60	22,0	18,3	21,9	22,7
1400	0,80	22,5	17,5	21,9	24,0
670	0,42	18,5	22,5	22,6	24,3
330	0,80	24,3	20,3	22,0	24,9

Wie schon erwähnt, werden die aktiven Cellulosen von dem nicht inkludierten Lösungsmittel im Hochvakuum befreit.

Um die Beständigkeit der aktiven und inaktiven Cellulosen bei verschiedenen Temperaturen kennenzulernen, wurden dieselben im Vakuum auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Auch bei längerem Erhitzen auf 100° geht die inaktive Cellulose nicht in eine aktive über und ebenso wird eine aktive Cellulose nicht inaktiv. Nach den Versuchen der Tab. 8 scheint sogar durch längeres Erhitzen die Reaktionsfähigkeit der aktiven Cellulose erhöht zu werden.

Tabelle 8

Acetylierung polymerhomologer Reihen von aktiver und inaktiver Ramiecellulosen nach dem Trocknen bei 20, 60 und 100° im Hochvakuum

DP der Cellulose	Art der Trocknung. Im Vakuum			
	15 mm bei 35° 3 Tage	0,1 mm bei 20° 6 Tage	0,1 mm bei 60° 6 Tage	0,1 mm bei 100° 6 Tage
	Acetylgehalt in %			
Mit Wasser behandelt, getrocknet: Inaktive Cellulose				
1150	0,43	0,51	0,48	0,50
880	0,45	0,42	0,40	0,47
600	0,43	0,50	0,46	0,44
300	0,45	0,46	0,57	0,46
Mit Wasser, Alkohol, Äther-Cyclohexan behandelt und getrocknet: Aktive Cellulose				
1150	22,5	27,3	26,1	30,3
880	21,4	28,4	29,3	30,2
600	23,3	29,0	28,0	29,7
300	22,2	29,4	28,1	30,7

Diese aktiven Cellulosen werden durch Behandeln mit Wasser in inaktive verwandelt (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Überführung von polymerhomologen inaktiven Baumwollcellulosen in aktive durch Behandlung mit Aceton und Rückverwandlung derselben in inaktive durch Behandeln mit Wasser [sämtliche Cellulosen wurden vor der Acetylierung zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt	II I mit Wasser, Methanol und *Aceton* behandelt	III II mit *Wasser* behandelt
	Acetylgehalt in %		
2500	0,60	21,3	0,51
1400	0,80	21,8	0,71
670	0,42	24,0	0,63
330	0,80	24,2	0,48

Diese trocknen inaktiven Cellulosen können dann wieder durch erneute Behandlung mit Wasser und organischen Lösungsmitteln in aktive Cellulosen zurückverwandelt werden. Die Tab. 10 bringt ein Beispiel für die Umwandlung einer inaktiven Cellulose in eine aktive Cyclohexancellulose, deren Rückverwandlung in eine inaktive durch Behandeln mit Wasser und die erneute Aktivierung durch eine weitere Cyclohexanbehandlung.

Tabelle 10

Umwandlung von inaktiven Cellulosen in aktive Cellulosen beim Behandeln mit Cyclohexan, bzw. die Umwandlung der aktiven Cellulosen durch Behandlung mit Wasser in inaktive (Trocknung vgl. Tab. 9)

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt	II I mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* behandelt	III II mit *Wasser* behandelt	IV III mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* behandelt
	Acetylgehalt in %			
Baumwolle				
2500	0,44	19,7	0,30	24,9
1680	0,41	21,1	0,30	24,4
1050	0,42	22,8	0,30	23,9
530	0,43	21,4	0,48	25,7
Ramie				
1150	0,43	22,5	0,42	24,0
800	0,45	21,4	0,41	24,8
600	0,43	23,3	0,40	24,2
300	0,34	22,2	0,40	24,9

Die aktiven Cellulosen werden schon durch die Luftfeuchtigkeit allmählich in inaktive übergeführt, und Schwankungen in den Resultaten sind zum Teil darauf zurückzuführen; zum Teil allerdings auch darauf, daß beim Aktivieren der Cellulose durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln die Luftfeuchtigkeit bei unseren Versuchen nicht vollständig ausgeschlossen wurde.

Die polymerhomologen inaktiven mercerisierten Cellulosen wurden, wie im vorigen Abschnitt dargelegt, durch Mercerisation von polymerhomologen nativen Cellulosen erhalten. Man kann diese inaktiven Cellulosen in der gleichen Weise auch durch Säureabbau einer hochmolekularen mercerisierten

Cellulose gewinnen. Die erhaltenen Abbauprodukte verhalten sich wie die inaktiven Cellulosen. Durch eine Behandlung mit Säure wird also der Charakter der mercerisierten inaktiven Cellulosen nicht geändert.

Tabelle 11

Acetylierung einer polymerhomologen Reihe von Cellulosen, die durch Abbau einer hochmolekularen mercerisierten Baumwolle mit $NaHSO_4$-Lösung gewonnen wurde

DP der Cellulose	Vorbehandlung der Cellulosen vor der Acetylierung	
	I Mit *Wasser* behandelt, getrocknet und acetyliert	II Feuchte Faser mit *Pyridin* behandelt u. pyridinfeucht acetyliert
	Acetylgehalt in %	
1470	0,42	24,1
550	0,57	18,9
420	0,48	19,3
200	1,16	18,7

VI. Über das Verhalten von nativen Baumwollcellulosen bei der Acetylierung

Um die Reaktionsfähigkeit von Rohbaumwollcellulosen gegenüber dem Acetylierungsgemisch kennenzulernen, wurde dasselbe auf einige ungereinigte Rohbaumwollen[1]) 1 Tag bei 60° einwirken lassen. Danach enthalten die Rohbaumwollen nur 1—2% Acetyl. Legt man diese Rohbaumwollen einige Tage in Wasser, verdrängt dieses mit Pyridin und acetyliert die pyridinfeuchten Rohbaumwollen, dann enthalten sie nach dem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch einen Acetylgehalt von etwa 10%.

Die Rohbaumwollen lassen sich also durch diese Behandlung mit Wasser und Pyridin nicht so stark aktivieren, wie die mercerisierten Baumwollcellulosen, die nach der gleichen Behandlung etwa 25% Acetyl enthalten.

Vertreter einer polymerhomologen Reihe von nativen Baumwollcellulosen, die durch Einwirkung von Natriumbisulfat

[1]) Über die Versuche mit anderen nativen Cellulosefasern, z. B. Flachs und Ramie wird später berichtet.

Tabelle 12

Acetylgehalt verschiedener Rohbaumwollen nach 1tägigem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch bei 60°. DP der Rohbaumwolle etwa 3000

Native Baumwollcellulosen	Ungereinigt u. lufttrocken acetyliert	10 Tage in Wasser gelegt, Wasser mit Pyridin verdrängt und acetyliert
	Acetylgehalt in %	
Ägyptische Rohbaumwolle . . .	1,24	10,8
Griechische Rohbaumwolle . . .	1,12	10,5
Amerikanische Rohbaumwolle I .	1,23	9,9
Amerikanische Rohbaumwolle II	2,10	10,4

auf gereinigte Baumwolle erhalten wurden, enthalten nach Trocknen im Vakuum bei 20° und nachfolgender Einwirkung des Acetylierungsgemisches einen Acetylgehalt von 7%, sind also halbaktiv, vgl. Tab. 13.

Tabelle 13

Acetylierung von polymerhomologen nativen gereinigten Baumwollen nach dem Trocknen im Hochvakuum (0,1 mm) bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd

DP der Cellulose	Dauer der Trocknung	
	2 Tage	10 Tage
	Acetylgehalt in %	
2280	7,1	7,7
1690	7,0	7,8
850	6,8	7,6
460	7,0	7,9

Trocknet man dagegen die halbaktiven Cellulosen im Hochvakuum bei 100° (4 Tage), so geht ihre Aktivität fast völlig verloren. Nach dem Anfeuchten mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 20° werden diese nativen Baumwollcellulosen wieder in den halbaktiven Zustand übergeführt. Polymeranaloge mercerisierte Baumwollcellulosen, die nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum inaktiv sind, werden dagegen, wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, durch erneutes Behandeln mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 20° nicht aktiviert. Hierin besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den nativen und mercerisierten Fasern; dieser beruht

möglicherweise darauf, daß die nativen Fasern geringe Mengen Wasser fester binden als die mercerisierten, so daß nachträglich Pyridin in die Fasern eintreten kann.

Tabelle 14

Einfluß der Trocknung auf die Acetylierungsgeschwindigkeit von je zwei polymerhomologen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen

DP der Cellulose	I	II	III
	4 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet	I mit Wasser befeuchtet und bei 20° im Hochvakuum getrocknet	
		3 Tage	10 Tage
	Acetylgehalt in %		
	A. Native Baumwollcellulose		
850	1,39	8,2	8,9
460	1,57	9,4	8,2
	B. Mercerisierte Baumwollcellulose		
860	0,45	0,44	0,40
580	0,47	0,40	0,31

Ein weiterer auffallender Unterschied zwischen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen besteht darin, daß erstere nach Behandeln mit organischen Lösungsmitteln kaum aktiver sind als die unbehandelten bei Zimmertemperatur getrockneten nativen Fasern; dagegen werden mercerisierte Baumwollcellulosen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, aus dem inaktiven Zustand in den aktiven übergeführt.

Tab. 15 enthält eine polymerhomologe Reihe von nativen Baumwollcellulosen, die nach der Behandlung mit Pyridin oder Cyclohexan und nach Einwirkung des Acetylierungsgemisches einen Acetylgehalt von 10% haben, während die mercerisierten Fasern bei der gleichen Behandlung einen solchen von etwa 20% enthalten.

Eine große Reihe von Versuchen, die den Unterschied zwischen nativen und mercerisierten Fasern nach Behandeln mit organischen Lösungsmitteln zeigen, sind in Tab. 3 enthalten.

Eine polymerhomologe Reihe von nativen Baumwollcellulosen kann man außer durch Säureabbau auch durch oxydativen

Abbau mit Luftsauerstoff[1]) in der Wärme erhalten. Dazu wurde gereinigte Baumwolle im elektrischen Ofen in Gegenwart von Luft auf 140° erhitzt und so eine polymerhomologe Reihe von Cellulosen erhalten, die auf Grund der Acetylierung den nativen Charakter besitzen; denn wenn sie

Tabelle 15

Acetylierung von polymerhomologen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen vor und nach der Behandlung mit Pyridin

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt, getrocknet und acetyliert	II Mit Wasser–*Pyridin* behandelt, getrocknet und acetyliert	III I mit Wasser, Alkohol, Äther u. Cyclohexan behandelt u. dann acetyliert
	Acetylgehalt in %		
	Native Baumwollcellulose		
2300	8,9	11,0	10,3
1420	8,8	11,6	10,0
830	8,1	11,3	10,4
500	8,4	11,4	10,3
	Mercerisierte Baumwollcellulose		
2190	0,57	20,4	19,7
1520	0,54	21,3	21,1
810	0,70	24,6	22,8
610	0,62	24,9	21,4

nach dem Erhitzen und Trocknen mit dem Acetylierungsgemisch behandelt werden, so enthalten sie wie die bei 100° getrocknete Baumwolle nur 1% Acetyl. Werden sie mit Wasser und Pyridin behandelt, so steigt der Acetylgehalt nach Einwirkung des Acetylierungsgemisches auf 10%, also auf die gleiche Höhe wie bei nativen Fasern. Mercerisiert man diese in der Wärme oxydativ abgebauten Cellulosen nativen Charakters mit 20%iger Natronlauge, so nehmen sie den Charakter der mercerisierten Cellulose an; sie werden also im trocknen Zustand kaum acetyliert, sind aber nach dem Behandeln mit Wasser und Pyridin aktiv (vgl. Tab. 16).

[1]) Der rein thermische Abbau der Cellulose soll noch untersucht werden.

Tabelle 16
Acetylierung einer polymerhomologen Reihe oxydativ abgebauter Baumwollcellulosen

Dauer des Abbaues bis 140° in Stunden	DP der Cellulose	I	II	III	IV
		Trocken acetyliert	Wasser, Pyridin behand., pyridinfeucht acetyliert	*Mercerisiert* Trocken acetyliert	*Mercerisiert* Mit Wasser u. Pyridin beh., pyridinfeucht acetyliert
		Acetylgehalt in %			
15	1520	1,37	10,5	0,68	24,8
39	1150	1,37	10,5	0,79	24,4
63	840	0,98	10,9	0,79	25,7
112	700	0,94	10,5	0,64	27,0
135	600	0,93	10,9	0,65	26,0
183	550	0,85	10,8	0,83	25,6
210	500	1,0	11,0	0,64	26,8
264	440	0,87	10,6	0,76	26,6

Das verschiedene Verhalten gegenüber dem Acetylierungsgemisch gibt eine weitere Möglichkeit, zwischen Fasern von nativen und mercerisiertem Charakter zu unterscheiden.

VII. Acetylierung von Zellstoffen

Da beim Abbau der nativen Baumwollcellulosen mit Säuren ihr nativer Charakter nicht verändert wird, wohl aber bei der Einwirkung von stärkeren Alkalien (also beim Mercerisieren), so könnte man erwarten, daß die Sulfitzellstoffe nativen Charakter besitzen, also halbaktiv sind. Dagegen wäre es denkbar, daß die Sulfatzellstoffe infolge der Alkalibehandlung den Charakter von inaktiven mercerisierten Cellulosen aufweisen. Tatsächlich haben aber sämtliche Zellstoffe den Charakter von nativen Cellulosen; denn nach dem Behandeln mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur sind sie halbaktiv, und diese Aktivität wird z. B. durch die Cyclohexanbehandlung kaum gesteigert. Werden diese mit Cyclohexan behandelten Zellstoffe wieder mit Wasser behandelt, so wird ihre Aktivität zum Unterschied von den aktiven mercerisierten Cellulosen nicht etwa aufgehoben. Daraus ist zu folgern, daß auch beim Sulfataufschluß der native Charakter der Holzcellulosen nicht verloren gegangen ist; dies ist darauf zurückzuführen, daß die Alkalikonzentration nicht reicht, um bei diesem

Aufschlußverfahren die nativen Cellulosen in Hydratcellulosen zu verwandeln[1]).

Behandelt man diese halbaktiven Zellstoffe nativen Charakters mit 20%-iger Natronlauge, so werden sie in inaktive Hydratcellulosen übergeführt; diese lassen sich genau so wie die inaktiven Fasercellulosen durch Behandeln mit Cyclohexan und anderen organischen Lösungsmitteln in den aktiven Zustand überführen; diese aktiven Cellulosen werden wieder durch Behandeln mit Wasser in die inaktive Form verwandelt (vgl. Tab. 17).

Tabelle 17

Acetylierung von nativen und mercerisierten Zellstoffen nach verschiedener Vorbehandlung (Acetylierung nach 2-tägigem Trocknen bei Zimmertemperatur im Hochvakuum 0,1 mm über Phosphoroxyd)

Präparat	DP der Cellulose	Native Zellstoffe			Merceris. Zellstoffe		
		I	II	III	I	II	III
		Mit *Wasser* behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* behandelt	II mit *Wasser* behandelt	Mit *Wasser* behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* behandelt	II mit *Wasser* behandelt
		Acetylgehalt in %					
Kiefer, Sulfat	740	12,3	14,4	12,8	0,64	30,6	0,66
Fichte, Sulfit I . . .	710	9,0	12,4	9,7	0,75	29,2	0,79
„ „ II . . .	720	9,1	12,8	11,0	0,71	29,1	0,79
Arundo Donax kombinierter sauer- alkal. Aufschluß	270	12,4	15,3	14,9	1,13	26,9	0,78
Buche, Sulfit	710	12,1	14,8	11,2	0,91	26,4	0,80

VIII. Acetylierung umgefällter Cellulosen

Umgefällte Cellulosen sind Hydratcellulosen und zeigen das gleiche Verhalten wie die mercerisierten Cellulosen. Sie sind also im trocknen Zustand inaktiv und werden durch Behandeln mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln in den aktiven Zustand übergeführt. Auffallend ist, daß sie nach dieser Behandlung besonders hochaktiv sind.

[1]) In einer weiteren Arbeit wird nachgewiesen, daß bei einer Alkalikonzentration von 10% und mehr native halbaktive Cellulosen in inaktive mercerisierte Cellulosen verwandelt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen.

Es wurde Baumwollcellulose aus Schweizers Reagens umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Danach ist dieselbe inaktiv. Durch Behandeln mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan wird sie in einen hochaktiven Zustand übergeführt (vgl. Tab. 18).

Tabelle 18

Acetylierung von zwei polymerhomologen, aus Cuoxam umgefällten Baumwollcellulosen

DP der umgefällten Cellulosen	Mit *Wasser* behandelt und getrocknet	Mit *Wasser*, Methanol Äther und *Cyclohexan*, behandelt u. getrocknet
	Acetylgehalt in %	
1850	1,05	31,9
250	2,86	31,2

Ganz das gleiche Verhalten wie die umgefällten Cellulosen zeigen die Zellwollen. Diese sind im trocknen Zustand inaktiv und werden durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln in einen hochaktiven Zustand übergeführt, wie in Tab. 3 an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde. Diese hochaktiven Zellwollen werden durch Behandeln mit Wasser wieder inaktiv. Durch Mercerisation, also durch Einwirkung von 20%iger Natronlauge wird der Charakter der Zellwollen, wie zu erwarten war, nicht verändert, da ja die Zellwollen Hydratcellulosen sind. Die Acetylierungsgeschwindigkeit der mercerisierten Zellwollen ist bei gleicher Vorbehandlung die gleiche wie bei nicht mercerisierten (vgl. Tab. 19).

Wie in der nachstehenden Arbeit nachgewiesen wird, werden organische Lösungsmittel von umgefällten Cellulosen nur in geringer Menge inkludiert. Es ist darum auffallend, daß die Zellwollen durch Behandeln mit Lösungsmitteln so stark aktiviert werden.

IX. Über verschiedene Modifikationen der Cellulose

In der vorstehenden Untersuchung ist nachgewiesen, daß die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid–Pyridingemisch eine topochemische Reaktion ist, und daß die verschiedenen Modifikationen der Cellulose sich ganz charakteristisch in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber diesem Acetylierungs-

Tabelle 19

Einfluß der Cyclohexan-Behandlung auf die Acetylierung von Kunstseiden und Zellwollen (Trocknung bei 20° 2 Tage im Hochvakuum)

Präparat	DP der Cellulose	Unvorbehandelt			Mercerisiert		
		I Mit *Wasser* behandelt	II mit *Wasser*, Methanol, Äther, *Cyclohexan* beh.	III mit *Wasser* behandelt	I Mit *Wasser* behandelt	II mit *Wasser*, Methanol, Äther, *Cyclohexan* beh.	III Mit Wasser behandelt
		Acetylgehalt in %					
Lanusa	510	0,27	30,0	0,63	0,34	29,0	0,34
Schwarza-Zellwolle	440	0,56	27,0	0,51	0,82	28,0	0,37
Vistra	375	0,43	37,1	0,55	0,43	33,0	0,55
Kupfer-Seide . . .	210	0,80	37,4	0,50	0,55	32,6	0,23

gemisch unterscheiden; und zwar sind die nativen Fasern, Baumwolle, Zellstoffe halbaktiv, während die mercerisierten Fasern inaktiv sind, aber durch organische Lösungsmittel aktiviert werden können.

Wie die mercerisierten Fasern verhalten sich auch die umgefällten Cellulosen, nur daß diese hochaktiv werden. Auch die Nitrierungszahl dieser beiden Hydratcellulosen ist annähernd dieselbe[1]).

Dagegen unterscheiden sich beide Gruppen von Hydratcellulosen, und zwar die Fasercellulosen und die umgefällten Cellulosen weitgehend in ihrer Löslichkeit in Natronlauge und in der Löslichkeit ihrer Acetate in organischen Lösungsmitteln. In bezug auf Löslichkeit und Quellbarkeit sind also zwei Gruppen von Cellulosen zu unterscheiden: die gewachsenen Fasercellulosen und die umgefällten Cellulosen. Die sich daraus ergebenden verschiedenen Gruppen der Cellulosen sind am Beispiel der Baumwollcellulosen nochmals zusammengestellt (Tab. 20).

Wahrscheinlich existieren auch von den übrigen Fasercellulosen die gleichen Modifikationen. Diese Unterschiede in den topochemischen Reaktionen der verschiedenen Cellulosenmodifikationen sind weitgehend unabhängig vom Polymerisationsgrad, während die Löslichkeit und Quellbarkeit von letzteren

[1]) H. Staudinger u. R. Mohr, J. prakt. Chem. [2] 158, 233 (1941).

Tabelle 20

Modifikationen der Baumwollcellulosen

Polymerhomologe Reihe	Kugelquell.	Röntgendiagramm	Löslichkeit in 10%-iger NaOH	Löslichkeit der Triacetate in m-Kresol	Nitrierungszahl	Verhalten gegen Acetylierungsgem. nach Beh. mit Wasser	mit org. Lösungsmitt.
I. Gewachsene Cellulosen							
a) Native Cell.	nur bei hohem DP vorh.	native Cellul.	löslich bis DP 300—400	löslich bis DP 500	ca. 1	halbaktiv	bleibt halbaktiv
b) Merc. Cell.	desgl.	Hydratcellul.	desgl.	desgl.	„ 0,5	inakt.	aktiv
II. Umgefällte Cellulosen							
Hydratcellulosen	fehlt	Hydratcellul.	löslich bis DP 1000	löslich bis DP 2000	„ 0,5	inakt.	hochaktiv

abhängt. Es bleibt, wie schon früher erwähnt, zu untersuchen, wie weit Cellulosen abgebaut werden können, damit noch die Unterschiede im topochemischen Verhalten dieser verschiedenen Cellulosemodifikationen erkennbar sind; denn es ist zu erwarten, daß bei sehr starkem Abbau die Unterschiede verschwinden.

Dem Reichsforschungsrat, ebenso der Wirtschaftsgruppe für Textilindustrie spreche ich für die Bereitstellung von Mitteln den besten Dank aus.

Staudinger.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über Inklusionscellulosen

310. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen [1]

Von **H. Staudinger** und **W. Döhle** [2]

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. November 1942)

I. Analysen von inaktiven und aktiven Cellulosen

Nach der vorstehenden Arbeit zeigen mercerisierte Baumwollcellulosen je nach der Vorbehandlung große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber einem Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch. Dabei wurde angenommen, daß diese Unterschiede zwischen den aktiven und inaktiven Cellulosen auf Verschiedenheiten im Aufbau der festen Fasercellulosen beruhen und daß die Cellulosemoleküle an und für sich in beiden Modifikationen identisch sind.

Es bestehen allerdings nur wenig Möglichkeiten, zwei makromolekulare Stoffe derart zu charakterisieren, daß man mit Sicherheit ihre Moleküle als identisch erklären kann. Bei niedermolekularen Stoffen besitzen wir in der Bestimmung des Schmelzpunktes bzw. des Mischschmelzpunktes [3] ein in vielen Fällen brauchbares Verfahren, die Identität zweier Stoffe festzustellen. Dieses läßt sich aber bei makro-

[1] 309. Mitteilung vgl. vorstehende Arbeit: 85. Mitt. über Cellulose. 84. Mitt. vgl. vorstehende Arbeit.

[2] Diss. W. Döhle, Freiburg/Br. 1942, D 25.

[3] Vgl. L. Kofler, Beihefte zu der Zeitschr. des V. D. Ch. „Die Chemie" **46**, 1 (1942).

molekularen Stoffen nicht durchführen, da sie entweder nicht schmelzbar sind oder infolge ihrer Polymolekularität keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern nur in einem größeren Intervall unscharf erweichen. Bei den makromolekularen Stoffen kann man die Bestimmung der Viscositätszahl dazu benutzen, um festzustellen, ob dieselben annähernd identisch sind. Nach Tab. 1 hat sich beim Übergang der inaktiven Cellulosen in die aktiven die Viscositätszahl und damit auch der Durchschnittspolymerisationsgrad kaum geändert[1]).

Tabelle 1

Acetylierung mercerisierter Cellulosen vor und nach der Cyclohexanbehandlung. Bestimmung des DP beider Fasern

Z_η	DP der Cell. *vor* d. Behandl. mit Cyclohexan inaktiv	Z_η	DP der Cell. *nach* d. Behandl. mit Cyclohexan aktiv	Acetylgehalt in % vor d. Cyclohexanbehandl. inaktiv	Acetylgehalt in % nach d. Cyclohexanbehandl. aktiv
Baumwolle					
1,125	2250	1,075	2150	0,56	16,9
0,785	1570	0,785	1570	0,32	20,1
0,290	580	0,273	545	0,47	21,6
Ramie					
0,575	1150	0,600	1200	0,43	18,4
0,300	600	0,325	650	0,45	19,5
0,165	330	0,173	345	0,45	19,5

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung makromolekularer Stoffe besteht in der Elementaranalyse. Es wurden

[1]) Betrachtet man die Viscosität der kolloiden Lösungen vom Standpunkt der Kolloidik, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß eine Vorbehandlung der Cellulose, die derartige Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit hervorruft, auch Unterschiede in der Viscosität der Lösungen zur Folge haben würde, da ja die Viscosität der kolloiden Lösungen von sehr vielen Faktoren, so z. B. von der Vorbehandlung, abhängen soll [vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913); **100**, 4 (1942)]. Vom Standpunkt der makromolekularen Chemie aus gesehen ist dagegen zu erwarten, daß sich durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln die Größe der Viscositätszahl nicht ändert [vgl. H. Staudinger, Chemiker-Zeitung **66**, 380 (1942); dieselbe muß konstant bleiben, da durch diese Vorbehandlung die Größe der Makromoleküle keine Veränderung erleiden kann.

daher alle Produkte, die sich in ihrem Verhalten irgendwie voneinander unterscheiden, durch Analysen auf ihre Zusammensetzung geprüft[1]). Die Elementaranalysen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß nur die inaktiven Cellulosen reine Cellulosen sind, daß die aktiven Cellulosen dagegen eine andere Zusammensetzung besitzen. So haben z. B. die „Cyclohexancellulosen" einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als die reinen Cellulosen, und zwar ist derselbe bei den verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe annähernd gleich hoch (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

Elementaranalysen von inaktiver Hydratcellulose und aktiver „Cyclohexancellulose" nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum 0,1 mm bei 100°

DP der Cellulose	Analyse der inaktiven Hydratcellulosen		Analyse der „Cyclohexancellulosen"	
	% C	% H	% C	% H
Baumwolle				
2250	44,44	6,33	46,06	6,62
1570	44,29	6,30	47,58	6,97
950	44,38	6,22	47,19	6,97
580	—	—	46,95	7,00
Ramie				
1150	44,51	6,23	47,81	7,02
800	44,22	6,29	47,63	6,99
600	44,32	6,32	47,33	6,90
330	—	—	48,03	6,97
theor. Werte	44,43	6,21		

Nach den Analysen haben also die „Cyclohexancellulosen" Cyclohexan aufgenommen; auffallend ist dabei, daß sie dieses auch bei längerem Erhitzen im Hochvakuum bei 100° nicht abgeben.

Zur Nachprüfung dieses Ergebnisses wurde untersucht, ob bei der Überführung der inaktiven Cellulosen in aktive durch Behandeln mit Cyclohexan eine Gewichtszunahme erfolgt. Dazu wurden abgewogene Mengen im Hochvakuum getrockneter in-

[1]) Sämtliche Analysen wurden in dem mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Institutes von Herrn Dr. S. Kautz durchgeführt.

aktiver Cellulosen, die nach der Analyse (vgl. Tab. 2) reine Cellulosen sind, mit Wasser angefeuchtet, darauf mit Methanol, Äther und schließlich mit Cyclohexan versetzt, wobei die Behandlung mit jedem Lösungsmittel dreimal wiederholt wurde, um das vorhergehende Lösungsmittel vollkommen zu verdrängen. Nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° konnte durch Wägen festgestellt werden, daß die inaktiven Cellulosen beim Übergang in die aktiven beträchtlich an Gewicht zugenommen haben. In Tab. 3 ist der prozentuale Cyclohexangehalt dieser „Cyclohexancellulosen" angegeben. Berechnet man aus dem Cyclohexangehalt die Zusammensetzung dieser „Cyclohexancellulosen", so stimmen nach Tab. 3 die gefundenen Werte mit den berechneten überein[1]).

Tabelle 3

Zusammensetzung der „Cyclohexancellulosen" nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakum (0,1 mm) bei 100°

DP der Cellulose	Gehalt der „Cyclohexancellulose" an Cyclohexan in %	Analysen der „Cyclohexancellulosen"			
		Gefunden		Berechnet aus $(C_6H_{10}O_5)_x + (C_6H_{12})_y$	
		% C	% H	% C	% H
Baumwolle					
2250	5,3	46,06	6,62	46,61	6,63
1570	7,5	47,58	6,97	47,54	6,82
950	7,1	47,19	6,97	47,36	6,79
580	7,5	46,95	7,00	47,54	6,82
Ramie					
1150	8,4	47,81	7,02	47,91	6,89
800	7,8	47,63	6,99	47,65	6,85
600	7,8	47,33	6,90	47,65	6,85
Ber.: $C_6H_{10}O_5$	—	—	—	44,43	6,21
$6\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}$	7,9			47,68	6,85

Nach den Analysen der Tab. 3 kommen bei den „Cyclohexan-Cellulosen" auf ein Molekül Cyclohexan ungefähr 6 Glucosereste. Dieser Cyclohexangehalt ist bei den verschiedenen Ver-

[1]) Die kleinen Differenzen sind wohl auf die Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Cyclohexancellulosen zurückzuführen.

tretern einer polymerhomologen Reihe, unabhängig vom Polymerisationsgrad, ungefähr der gleiche[1]).

Wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben, gehen die aktiven „Cyclohexan-Cellulosen" durch Behandeln mit Wasser in die inaktive Cellulosen über. Danach muß aus den aktiven Cellulosen das Cyclohexan verdrängt werden; es müssen also diese Cellulosen die gleiche Menge Cyclohexan verlieren, wie sie vorher aufgenommen haben; dies ist auch tatsächlich der Fall. Die Tab. 4 zeigt den Übergang von inaktiven Ramiecellulosen in aktive unter Cyclohexanaufnahme und die Rückverwandlung dieser aktiven Cellulosen in die inaktiven unter entsprechendem Gewichtsverlust.

Tabelle 4

Gewichtsveränderung von polymerhomologen inaktiven Ramiecellulosen bei der Cyclohexanbehandlung und bei der Überführung der aktiven Cyclohexancellulosen in inaktive Cellulosen (2-tägiges Trocknen der Cellulose im Hochvakuum (0,1 mm) bei 100°)

DP der Cellulose	Cyclohexangehalt der „Cyclohexan-Cellulosen" in %				
	I Mit *Wasser* behandelt (inaktiv)	II I mit Wasser, Methanol, Äther und *Cyclohexan* beh. (aktiv)	III Cyclohexangehalt in %	IV II mit *Wasser* behandelt (inaktiv)	V *Gewichtsverlust* von II *bei* der Wasserbehandlung
	Acetylgehalt in %[2])			Acetylgehalt in %[2])	
1150	0,43	22,5	8,2	0,42	8,0
800	0,45	21,4	7,7	0,41	7,4
600	0,43	23,3	7,6	0,40	7,1
300	0,45	22,2	8,2	0,40	8,0

Nach mikroskopischen Beobachtungen[3]) treten die wasserunlöslichen Lösungsmittel aus diesen Inklusionscellulosen beim Behandeln mit Wasser in Form von kleinen Tröpfchen aus (vgl. Abb. 1 und 2).

[1]) Lediglich die höchstmolekulare Baumwollcellulose zeigt einen etwas kleineren Cyclohexangehalt; möglicherweise deshalb, weil diese noch nicht mit Säure behandelt worden ist, wie die durch Natriumbisulfat abgebauten niederpolymeren Glieder.

[2]) Das Acetylgehalt bezieht sich auf Prozent CH_3CO.

[3]) Die Aufnahmen verdanken wir Dr. M. Staudinger.

Behandelt man trockne inaktive Cellulosen mit Cyclohexan, so werden sie nicht aktiviert. Tatsächlich wird unter diesen

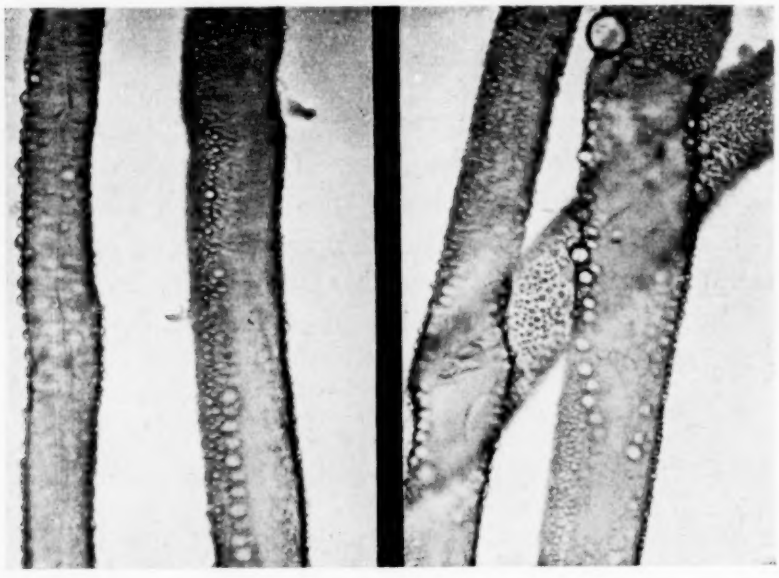


Abb. 1. Verdrängung des Cyclohexans durch Wasser aus einer Cyclohexaninklusionscellulose aus mercerisierter Ramie (380-fach vergr.)

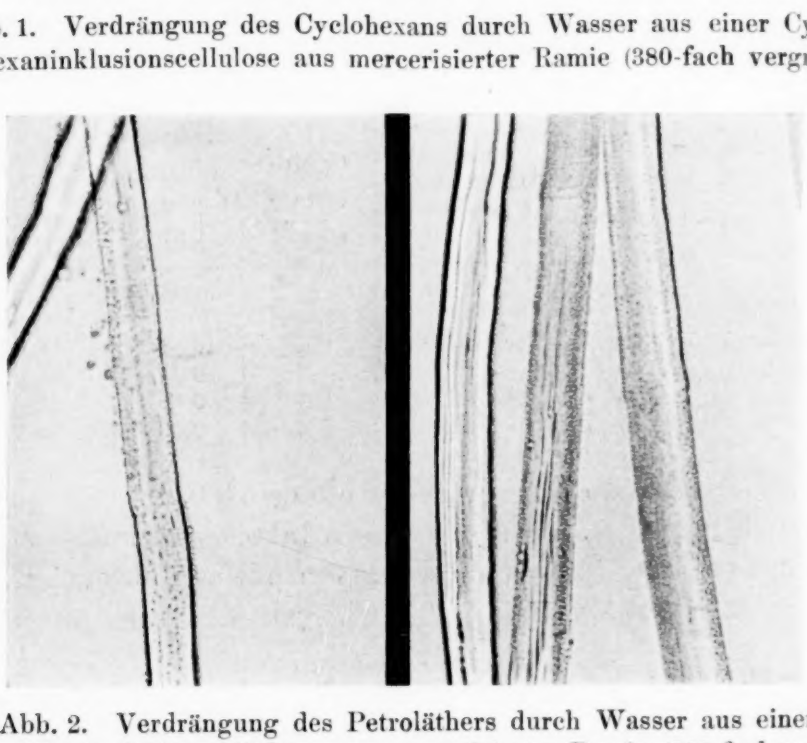


Abb. 2. Verdrängung des Petroläthers durch Wasser aus einer Petrolätherinclusionscellulose aus mercerisierter Ramie (200-fach vergr.)

Bedingungen von der Faser auch kein Cyclohexan aufgenommen (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Gewichtsveränderung und Acetylierung von inaktiven Ramiecellulosen nach Behandlung mit Cyclohexan. [Trocknung im Hochvakuum (0,1 mm) bei 100°]

DP der Cellulose	I Mit *Wasser* behandelt (inaktiv)	II I *trocken* mit Cyclohexan behandelt (inaktiv)	III Gewichtsveränderung*) in %
	mit Acetylgehalt in %		
1150	0,43	0,39	− 0,55
800	0,45	0,43	− 0,12
600	0,43	0,36	0,0
300	0,45	0,43	− 0,71

*) Die geringe Gewichtsabnahme ist auf Verluste zurückzuführen.

Diese Aufnahme von organischen Lösungsmitteln bezeichnen wir als Inklusion von Lösungsmitteln; diese Inklusionscellulosen benennen wir je nach dem Lösungsmittel, das inkludiert ist, als „Cyclohexancellulosen", „Pyridincellulosen" usw.

Es wurde weiter festgestellt, daß alle die organischen Lösungsmittel, die nach der vorigen Arbeit eine inaktive mercerisierte Cellulose in eine aktive verwandeln, in mehr oder weniger großer Menge inkludiert werden, während die organischen Lösungsmittel, die die Cellulose nicht oder nur schwach aktivieren, wie Methylalkohol, nicht oder nur in geringer Menge inkludiert werden. Formamid und Glykol aktivieren die inaktive Cellulose nicht. Daß geringe Mengen dieser Lösungsmittel von der Cellulose festgehalten werden, kann darin liegen, daß sie sich im Hochvakuum wegen der geringen Flüchtigkeit nur sehr langsam entfernen lassen (vgl. Tab. 6).

Die Versuche der Tab. 6 können nur als orientierende bezeichnet werden; genaue Ergebnisse sind bei Wiederholung dieser Versuche bei peinlichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu erwarten.

Es wurde weiter Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe von Baum-

Tabelle 6

Inklusionscellulosen aus mercerisierten Baumwoll- und Ramiecellulosen (Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von	Mercerisierte Baumwollcellulose. DP 1570			Mercerisierte Ramiecellulose. DP 600		
	I % CH_3CO	II % Inklusionsmittel	III Zahl d. Glucoseanhydridm., die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen	I % CH_3CO	II % Inklusionsmittel	III Zahl d. Glucoseanhydridm. die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen
A. Nichtaktivierende Lösungsmittel						
Wasser	0,32	0,0	—	0,43	0,0	—
Glykol	1,2	3,4	10,9	0,71	5,1	7,1
Methanol . . .	1,3	0,3	65,7	1,1	0,3	65,7
B. Aktivierende Lösungsmittel						
a) Wasserlösliche, leicht flüchtig						
Äthylalkohol . .	21,2	2,4	11,5	28,5	3,3	8,3
Propylalkohol .	22,9	3,6	9,9			
Butylalkohol . .	21,4	4,0	11,0			
Tetrahydrofuran	20,5	7,8	5,3	23,2	9,2	4,4
Aceton	21,3	2,5	14,0	21,0	3,7	9,3
Pyridin	23,6	6,4	7,1	20,5	6,7	6,8
b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig						
Hexan	19,9	4,0	12,7	22,2	6,7	7,4
Cyclohexan . .	20,1	8,1	5,9	23,0	8,7	5,4
Benzol	19,1	3,4	13,7	19,9	7,8	5,7
Toluol	20,3	4,6	11,8	19,8	7,4	7,1
Chlorbenzol . .	17,9	5,8	11,2	15,0	10,3	6,0
Brombenzol . .	17,4	10,0	8,7	25,0	10,4	8,3
Schwefelkohlenstoff	23,6	3,2	14,2	24,4	6,7	6,5

woll- und Ramiecellulosen inkludiert. Bei der ersteren nimmt die inkludierte Menge mit abnehmendem Polymerisationsgrad etwas zu, während sie bei der 2. Faser annähernd ist. Auch hier müssen die Untersuchungen mit sorgfältigst konstant getrockneten Fasern unter völligem Ausschluß von Wasser vorgenommen werden, um festzustellen, ob eine Abhängigkeit zwischen den inkludierten Mengen und dem Polymerisationsgrad besteht.

Von allen Vertretern wurde die Acetylierungsgeschwindigkeit vor und nach der Inklusion bestimmt, die, wie schon in

der vorstehenden Mitteilung angegeben wurde, annähernd konstant ist (vgl. Tab. 7)[1]).

Daß organische Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert sind, kann man in vielen Fällen sehr leicht nach dem Befeuchten der Inklusionscellulose an dem Geruch feststellen. So riecht z. B. eine im Hochvakuum bei 100° getrocknete

Tabelle 7

Inklusionscellulosen aus mercerisierter Baumwoll- und Ramiecellulose (Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

DP der Cellulose	Inklus. von: Tetrachlorkohlenst. I Acetylgehalt vor der Inklusion	Tetrachlorkohlenst. II Acetylgehalt nach der Inklusion	Tetrachlorkohlenst. III % Inklusionsmittel	Tetrachlorkohlenst. IV Zahl d. Glucoseanhydridmoleküle, die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen	Benzol I Acetylgehalt vor der Inklusion	Benzol II Acetylgehalt nach der Inklusion	Benzol III % Inklusionsmittel	Benzol IV Zahl d. Glucoseanhydridmoleküle die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen
				Baumwollcellulose				
2250	0,56	16,0	6,2	14,4	0,56	16,6	2,6	18,0
1570	0,32	19,4	7,2	12,2	0,32	17,0	3,0	15,5
860	0,45	19,6	8,3	10,5	0,45	19,1	3,4	13,7
580	0,47	20,8	9,8	8,7	0,47	20,0	5,1	8,9
				Ramiecellulose				
1150	0,43	19,7	11,8	6,9	0,43	17,6	6,4	7,0
800	0,45	16,8	14,5	5,6	0,45	18,4	7,6	5,9
600	0,43	19,9	15,2	5,3	0,43	19,9	7,8	5,7
300	0,45	19,7	14,7	5,5	0,45	20,6	7,4	6,0

geruchlose Pyridincellulose nach kurzem Stehen in feuchter Luft, rascher noch nach dem Anfeuchten mit Wasser, stark nach Pyridin.

Durch Analysen wurde weiter festgestellt, daß die Pyridincellulosen nach dem Trocknen im Hochvakuum stickstoffhaltig sind und ebenso die Brombenzolcellosen bromhaltig. Berechnet man aus dem Stickstoff- bzw. Bromgehalt den prozentualen Anteil des Lösungsmittels, der in der Cellulose enthalten ist so stimmt derselbe mit der in Tab. 6 angegebenen ungefähr überein (Tab. 8).

[1]) Über die Acetylierbedingungen vgl. vorstehende Mitteilung S. 199.

Tabelle 8

Analysen von „Brombenzolcellulosen“ und „Pyridincellulosen“ hergestellt aus inaktiven Baumwoll- bzw. Ramiecellulosen

Präparat	DP der Cellulose	Analyse gefunden in %	Daraus ber., % Lösungsmittel in der Cellulose enthalten	Gef. nach Tab. 6
Brombenzolcellulose aus inaktiver Baumwolle	2190 810	Br: 6,19 Br: 6,75	12,17 13,27	10%
Pyridincellulose aus inaktiver Ramie	1150 1070	N: 1,31 N: 1,18	7,40 6,66	6%
Pyridincellulose aus inaktiver Baumwolle	810	N: 1,22	6,89	

Nach Überlegungen, die im letzten Abschnitt dieser Arbeit wiedergegeben sind, ist die Inklusion von Lösungsmitteln möglicherweise weniger durch das Gewicht als durch das Volumen der Lösungsmittelmoleküle bedingt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die inaktiven Cellulosen annähernd gleiche Volumina der verschiedenen Lösungsmittel inkludieren können. Dividiert man nämlich die inkludierte Menge des in der Cellulose enthaltenen Lösungsmittels durch das spez. Gewicht, so ergeben sich ungefähr gleiche Volumina von inkludiertem Lösungsmittel (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Abhängigkeit des in zwei inaktiven Baumwollcellulosen inkludierten Lösungsmittels vom Volumen des Inklusionsmittels

Inklusion von	DP d. Cellulose				
	2190			1520	
	Spez. Gew.	I % Inkl.-Mittel	II % Inkl. / spez. Gew.	I % Inkl.-Mittel	II % Inkl. / spez. Gew.
Cyclohexan	0,778	4,1	5,3	4,6	5,9
Benzol.	0,879	3,6	4,1	4,2	4,8
Brombenzol	1,495	9,4	6,3	10,0	6,7
Tetrachlorkohlenstoff .	1,594	10,5	6,6	9,6	6,0

Wieweit die Inklusion von organischen Lösungsmitteln lediglich ein Volumenfaktor ist und wieweit sie von der

Konstitution und der Gestalt der inkludierten Moleküle abhängt, darüber lassen sich erst auf Grund weiterer Versuche Aussagen machen.

In der gleichen Weise, wie bei mercerisierten inaktiven Cellulosen, wurde auch bei nativen Baumwollcellulosen festgestellt, daß sie beim Behandeln der feuchten Fasern mit organischen Lösungsmitteln letztere inkludieren, so daß diese auch bei längerem Erhitzen im Hochvakuum auf 100° nicht entfernt werden. Die inkludierten Mengen organischen Lösungsmittels sind wesentlich geringer als die bei den mercerisierten Cellulosen (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10

Inklusionscellulosen aus nativen Baumwollcellulosen.
(Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von:	Native Baumwollcellulose DP 1700		
	I % CH_3CO	II % Inklusionsmittel	III Zahl der Glucoseanhydridmolek., die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen
A. Nichtaktivierende Lösungsmittel			
Wasser	2,36	0,0	—
Glykol	10,3	1,9	19,8
Methanol	10,7	0,8	24,5
B. Aktivierende Lösungsmittel			
a) Wasserlöslich, leicht flüchtig			
Äthylalkohol	9,1	1,6	17,5
Propylalkohol	10,2	3,1	11,6
Tetrahydrofuran	8,8	6,7	6,2
Aceton	10,6	2,0	17,6
Pyridin	11,0	2,7	17,6
b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig			
Hexan	11,5	4,9	10,3
Cyclohexan	10,0	3,6	13,9
Benzol	10,0	2,7	17,4
Toluol	9,1	2,8	19,8
Chlorbenzol	8,6	3,3	20,3
Brombenzol	9,1	5,3	17,2
Schwefelkohlenstoff	9,4	3,0	15,2

Aus einem Vergleich der Tab. 10 mit der Tab. 6 könnte der Schluß gezogen werden, daß die Reaktionsfähigkeit einer Cellulose gegenüber Essigsäureanhydrid–Pyridingemisch um so größer ist, je mehr von dem organischen Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert worden ist; denn die nativen Cellulosen, die relativ wenig Lösungsmittel inkludieren, sind nach der Inklusion gerade so reaktionsfähig wie vorher; sie bleiben also halbaktiv, während die inaktiven mercerisierten Cellulosen nach der Inklusion aktiv werden. Tatsächlich stimmt aber diese Schlußfolgerung nicht; denn Zellwollen sind nach dem Behandeln mit organischen Lösungsmitteln besonders hochaktiv; wir hatten darum anfangs erwartet, daß große Mengen von organischen Lösungsmitteln von denselben inkludiert werden. Man könnte von vornherein auch annehmen, daß wegen der unregelmäßigen Lagerung der Cellulosemoleküle mehr Hohlräume in diesen umgefällten Cellulosen vorhanden sind als in den gewachsenen Cellulosen. Tatsächlich werden diese Zellwollen zwar durch Behandeln mit Lösungsmitteln hochaktiv, inkludieren aber relativ geringe Mengen von Lösungsmitteln, noch weniger als halbaktive native Cellulosen (vgl. Tab. 11).

Diese orientierenden Versuche sollen noch weiter fortgesetzt werden, und es soll hauptsächlich untersucht werden, ob die Inklusion von Lösungsmitteln sich dazu eignet, die Zellwollen zu charakterisieren; denn es ist möglich, daß Fasern mit gut orientierten Fadenmolekülen Lösungsmittel besser inkludieren können als amorphe Cellulosefasern, in denen die Cellulosemoleküle mehr oder weniger regellos gelagert sind. Weiter muß noch untersucht werden, ob sich Zusammenhänge zwischen der Konstitution der verschiedenen inkludierten Lösungsmittel und ihrer Fähigkeit zur Inklusion auffinden lassen. So ist z. B. auffallend, daß Tetrahydrofuran in die Cellulose besonders stark inkludiert wird[1]).

---

[1]) Eine trockene Cyclohexancellulose kann durch Behandeln mit Pyridin in eine Pyridincellulose verwandelt werden. Dagegen sind die Pyridincellulosen relativ beständig und auch durch Behandlung mit Cyclohexan werden diese nicht in Cyclohexancellulosen verwandelt. Darüber wird später berichtet.

Tabelle 11

Inklusionscellulosen aus Zellwollen
(Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von	Zellwolle I. DP 500			Zellwolle II. DP 450		
	I	II	III	I	II	III
	% CH_3CO	% Inklusionsmittel	Zahl d. Glucoseanhydridmolekül., d. auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen	% CH_3CO	% Inklusionsmittel	Zahl d. Glucoseanhydridmolekül., d. auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen
A. Nicht aktivierende Lösungsmittel						
Wasser . . .	0,56	0,0	—	0,43	0,0	—
Methanol . .	1,03	0,6	32,7	0,74	0,1	198
B. Aktivierende Lösungsmittel						
a) Wasserlöslich, leicht flüchtig						
Aceton . . .	35,2	2,6	13,4	34,6	3,4	10,2
Pyridin . . .	33,6	6,0	7,6	37,6	6,9	6,6
b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig						
Cyclohexan .	36,4	4,7	10,5	42,0	4,1	12,1
Benzol . . .	35,8	1,5	31,6	36,1	1,1	43,2
Tetrachlorkohlenstoff	37,2	6,9	12,8	40,4	8,0	10,9

Über die auffallende Tatsache, daß ein organisches Lösungsmittel in Cellulose fest eingeschlossen werden kann, liegt schon früher eine Beobachtung vor. Hermans und Leeuw[1]) sagen nämlich, daß Luftfäden von amorpher Cellulose, die aus Cellulosexanthogenat hergestellt wurden, Äther hartnäckig zurückhalten und daß derselbe auch beim stundenlangen Erhitzen auf 105° nicht entfernt werden kann. Die Autoren geben weiter an, daß diese ätherhaltige Cellulose ein anderes spezifisches Gewicht als die gewöhnlichen Kunstfasern besitzt.

Daß organische Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert werden können, muß auch beachtet werden, wenn man dieselben, wie es vielfach geschieht, z. B. mit Alkohol und Äther behandelt in der Meinung, diese dadurch rasch zu trocknen; denn eine solche Cellulose stellt, wenn man trocknen

[1]) P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 63 (1938).

Alkohol und Äther verwendet, nicht mehr eine reine Cellulose, sondern eine Äthercellulose dar, die einige Prozente dieses Lösungsmittels inkludiert enthält. Bestimmt man von einer solchen Cellulose den Polymerisationsgrad in Schweizers Reagens, so wird derselbe zu niedrig ausfallen, da man nicht reine Cellulose zur Einwaage gebracht hat, sondern Äthercellulose. Der an dieser Äthercellulose bestimmte Polymerisationsgrad wird sich darum von dem der gleichen Cellulose unterscheiden, wenn man denselben durch Viscositätsmessungen in Natronlauge ermittelt hat und den Gehalt an Cellulose durch nachträgliche Oxydation mit Kaliumbichromat feststellt; denn auf diese Weise wird der tatsächliche Gehalt an Cellulose, deren Polymerisationsgrad bestimmt ist, ermittelt[1]). Allerdings werden gerade bei der Behandlung mit Alkohol und Äther sehr häufig schwankende Resultate erhalten, je nachdem man mehr oder weniger trockne Lösungsmittel verwendet; denn wäscht man eine Cellulose mit gewöhnlichem Äther aus, so reicht der Wassergehalt derselben in der Regel aus, um nach dem Verdampfen des Äthers die Äthercellulose in eine mehr oder weniger inaktive Cellulose zurückzuverwandeln, die keinen oder nur wenig Äther inkludiert enthält.

II. Einfluß der Reinigung auf das Verhalten der Cellulosefasern

Die nativen Baumwollcellulosen unterscheiden sich von den mercerisierten in charakteristischer Weise durch die geringere Inklusion von organischen Lösungsmitteln und weiter durch die andere Acetylierungsgeschwindigkeit. Nachdem durch die vorstehenden Versuche nachgewiesen war, daß in den Cellulosen flüchtige organische Substanzen sehr hartnäckig inkludiert werden können, so schien es nicht ausgeschlossen, daß der Unterschied zwischen den nativen und mercerisierten Baumwollfaser auf einer Beimengung beruht, die den ersteren noch anhaftet und die beim Mercerisieren entfernt wird; denn nach den Versuchen von Weltzien[2]) werden durch Behandeln mit 10—20%iger Natronlauge aus den nativen Fasern einige

[1]) W. Zimmermann, Melliand Textilber. **23**, 73 (1942).

[2]) W. Weltzien, G. Stollmann u. A. Schotte, Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 379 (1941).

Prozent bisher unbekannter organischer Substanz herausgelöst. Wie in der vorstehenden Arbeit beschrieben, wurden die nativen Baumwollfasern durch Extraktion mit Aceton und Benzol und durch Behandeln mit 2%iger Natronlauge von Verunreinigungen befreit. Möglicherweise ist diese Behandlung nicht ausreichend, um alle fremden Substanzen zu entfernen. Wir ließen deshalb auf native Baumwollen Chlordioxyd und Pyridin[1]) einwirken, um zu sehen, ob durch dieses Oxydationsmittel noch fremde Substanzen aus der nativen Baumwolle entfernt werden und ob dadurch sich die Acetylierungsgeschwindigkeit der nativen Cellulose ändert. Gleichzeitig unterzogen wir auch mercerisierte Baumwollcellulosen dieser Behandlung mit dem Ergebnis, daß weder der Charakter der nativen noch der der mercerisierten Fasern dadurch verändert wird.

Wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde, wird durch die Chlordioxydbehandlung die Baumwollcellulose nur relativ wenig abgebaut, und zwar die native ungefähr in dem gleichen Maße wie die mercerisierte[2]).

Tabelle 12

Acetylierung polymerhomologer nativer und mercerisierter Baumwolle vor und nach 8-tägiger Behandlung mit einer 0,6%igen Chlordioxydlösung

Präparat	DP der Cellulose		Acetylgehalt in %	
	vor	nach	vor	nach
	d. ClO_2-Behandlung		d. ClO_2-Behandlung	
Native Baumwollcellulose	1690	930	8,3	7,5
	850	610	9,9	8,6
	460	460	8,8	8,9
Mercerisier. Baumwollcellulose	1570	1050	0,30	0,26
	860	730	0,63	0,72
	580	440	0,45	0,73

[1]) E. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1860 (1921); 56, 23 (1923); **57**, 1834 (1924); **58**, 1394 (1925); Cellulosechemie **12**, 62 (1931).

[2]) H. Staudinger und J. Jurisch, Papierfabrikant **25**, 462 (1937).

III. Aufbau der Inklusionscellulosen

Die vorstehenden Untersuchungen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß von den verschiedenen Cellulosesorten bei bestimmter Vorbehandlung organische Lösungsmittel derart festgehalten werden, daß sie auch im Hochvakuum bei 100° sich nicht entfernen lassen. Dabei ist auffallend, daß das Wasser, das an die Hydroxylgruppen der Glucosereste durch Nebenvalenzen gebunden ist, im Hochvakuum bereits in der Kälte vollständig entfernt werden kann, so daß reine Cellulose zurückbleibt. Schon aus diesem Grunde ist die Annahme unwahrscheinlich, daß Molekülbindungen von Cellulosen und den inkludierten organischen Lösungsmitteln vorliegen, also Verbindungen ähnlicher Art, wie sie bei Desoxycholsäure mit höheren Fettsäuren bekannt sind [1]). Weiter spricht gegen diese Annahme auch die Tatsache, daß die verschiedenartigsten organischen Lösungsmittel, allerdings nur solche, die typisch organischen Charakter haben, unabhängig von ihrer Natur, in die Cellulose inkludiert werden können. Deshalb muß man zur Erklärung dieser Beobachtungen annehmen, daß die Cellulose organisches Lösungsmittel einschließen kann, ohne daß eine chemische Bindung zwischen den eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen und den Cellulosemolekülen erfolgt. Deshalb schlagen wir, wie schon erwähnt, für diese neue Gruppe von Cellulosen, die homöopolare organische Lösungsmittel eingeschlossen enthalten, den Namen „Inklusionscellulosen" vor und sprechen von „Pyridincellulosen". „Cyclohexancellulosen" usw.

Dagegen wird Wasser von der Cellulose durch Nebenvalenzen gebunden, so daß dieses lockere Anlagerungsprodukt von Wasser an Cellulose als Cellulosehydrat zu bezeichnen ist. Wahrscheinlich liefern auch andere hydroxylhaltige organische Verbindungen Nebenvalenzverbindungen mit der Cellulose, so z. B. Methylalkohol. Nur ist die Bindung dieser organischen hydroxylhaltigen Lösungsmittel an die Cellulose durch Nebenvalenzen viel schwächer als die des Wassers.

---

[1]) H. Wieland u. H. Sorge, Z. physiol. Chem. **97**, 1 (1916); H. Rheinboldt, Liebigs Ann. Chem. **451**, 256 (1927); Z. physiol. Chem. **180**, 180 (1929).

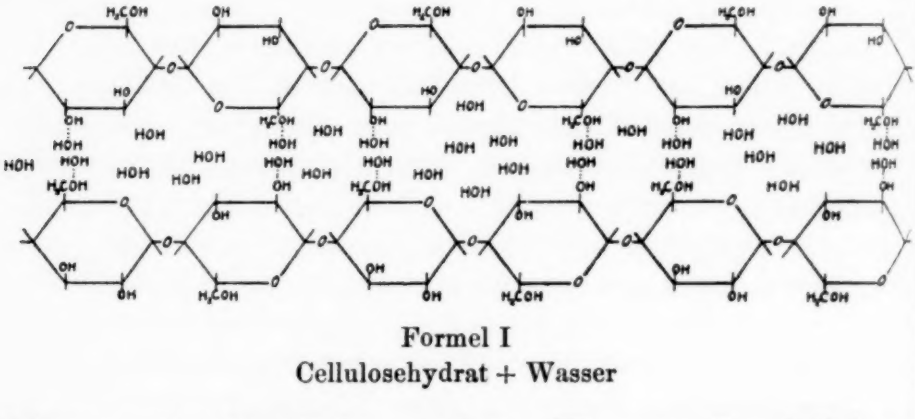
Diese Inklusion von organischen Lösungsmitteln in die Cellulose kann durch zwei Annahmen verständlich gemacht werden: einmal können in der Cellulose Hohlräume enthalten sein, in denen sich größere Mengen von Lösungsmitteln ansammeln. Für eine derartige Annahme könnte die Beobachtung von Frey-Wyssling[1]) sprechen, der festgestellt hat, daß kleine Krystallite von Gold und Silber in Cellulosefasern eingelagert werden können; dadurch wollte dieser Forscher die Größe dieser Hohlräume bestimmen. Allerdings ist fraglich, ob die Hohlräume bei den von Frey-Wyssling hergestellten Präparaten schon in den ursprünglichen Fasern vorhanden sind; denn sie können sich auch dadurch gebildet haben, daß die Cellulosemoleküle durch das Wachstum von Gold- und Silberkeimen nachträglich auseinander gedrängt worden sind. Wären die organischen Lösungsmittel in Form von Tröpfchen eingelagert, so würde die Inklusionscellulose ein kolloides System mit einem festen Dispersionsmittel und flüssiger disperser Phase darstellen. Macht man dazu die willkürliche Annahme, daß ein solches Kolloidtröpfchen 1000—10000 Lösungsmittelmoleküle enthält, so käme bei einer „Cyclohexancellulose“ auf 6000 bzw. 60000 Glucosereste ein Kolloidtröpfchen. Abgesehen davon, daß durch diese Annahme die Nichtflüchtigkeit der inkludierten Lösungsmittel im Hochvakuum unverständlich bleibt, so widerspricht auch einer solchen die Beobachtung, daß die Inklusion von organischen Lösungsmitteln innerhalb einer polymerhomologen Reihe nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad die gleiche ist; denn man sollte annehmen, daß beim Abbau der Cellulosemoleküle solche Hohlräume in den Fasern verändert werden; weiter sollten inkludiertes Styrol und Methacrylsäureester, wenn sie in Form von Tröpfchen inkludiert wären, durch längeres Erhitzen in Polystyrol und Polymethacrylsäureester übergehen und sich dann nicht mehr aus der Faser entfernen lassen. Eine solche Polymerisation der genannten inkludierten ungesättigten Verbindungen konnte auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht festgestellt werden.

Viel wahrscheinlicher ist deshalb für den Aufbau der „Inklusionscellulosen“ folgende Vorstellung, durch die die

[1]) Frey-Wyssling, Protoplasma 27, 372 (1937).

Bildung derselben und ihre Zersetzung durch Wasser eine Erklärung finden. Behandelt man eine trockne mercerisierte Cellulose mit Wasser, so wird dieses durch Nebenvalenzen an die Hydroxylgruppen der Cellulose gebunden, und so entsteht ein Cellulosehydrat von der Formel I.

Dieses nebenvalenzartig gebundene Wasser läßt sich zum Unterschied von den flüchtigen inkludierten Lösungsmitteln aus der Faser entfernen, weil die locker gebundenen Wassermoleküle zwischen den Celluloseketten von einem Glucoserest zum nächsten wandern können, bis sie schließlich an die Oberfläche kommen und dort verdampfen; denn beim Evakuieren wird an der Oberfläche die Konzentration des Hydratwassers eine geringere sein als im Inneren, so daß dieses Hydratwasser von den wasserreicheren Teilen im Innern zu den wasserärmeren



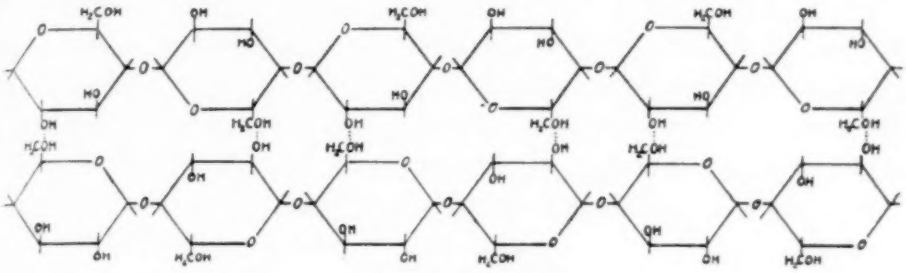
Formel I
Cellulosehydrat + Wasser

Teilen an der Oberfläche wandert. Wenn so das Cellulosehydrat in reine Cellulose übergeht, so binden sich die Hydroxylgruppen koordinativ in einer Weise, wie sie schon von O. L. Sponsler und W. H. Dore[1]) früher vorgeschlagen worden ist (Formel II). Diese Form der Hydratcellulose stellt die „verhornte" Cellulose dar.

Diese reinen Cellulosen können keine organischen Lösungsmittel, wie Pyridin und Cyclohexan aufnehmen, da die koordinative Bindung zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter Cellulosemoleküle durch diese Lösungsmittel nicht gesprengt werden können. Deshalb ist auch eine solche reine Cellulose gegen Essigsäureanhydrid–Pyridingemisch inaktiv; allerdings

[1]) O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Coll. Symp. Monogr. 4, 174 (1926).

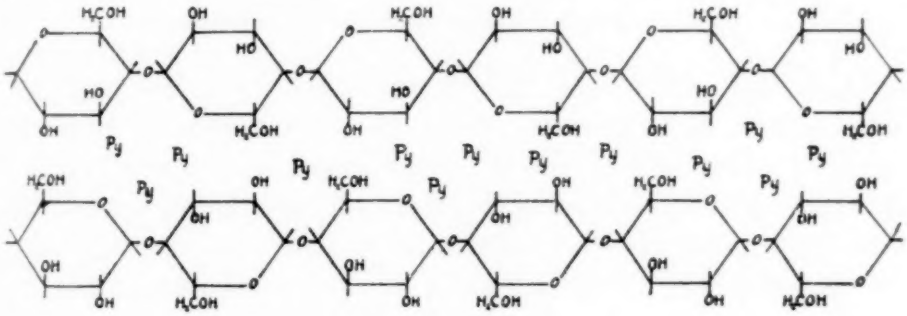
gilt dies nur für die Hydratcellulosen, nicht aber für die nativen, auf die nachher noch eingegangen ist. In dem Cellulosehydrat sind die Celluloseketten durch die Wassermoleküle etwas auseinandergedrängt. Daher läßt sich in diesem schwach gequollenen Cellulosehydrat das Wasser durch wasserhaltige organische Lösungsmittel wie Methylalkohol, Äthyl-



Formel II

Inaktive mercerisierte Cellulose, trocken. Verhornte Cellulose

alkohol, Pyridin, Aceton, Tetrahydrofuran verdrängen. Dies sind Lösungsmittel, die das Wasser ebenfalls durch Nebenvalenzen koordinativ binden können. Läßt man z. B. Pyridin bzw. Aceton in großem Überschuß auf das Cellulosehydrat einwirken, so geht dieses nach dem Massenwirkungsgesetz in



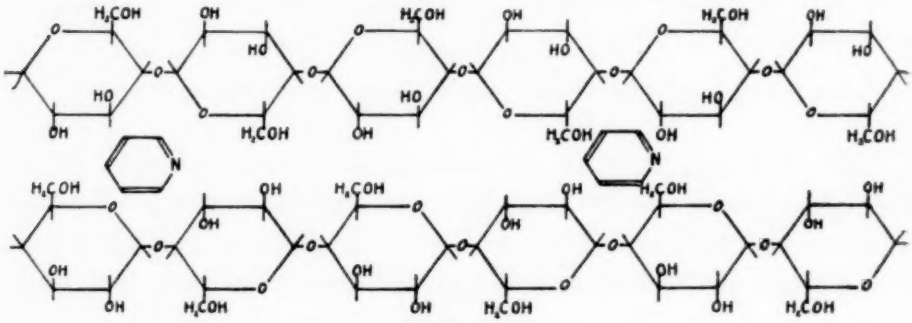
Formel III

Aktive Cellulose + Pyridin, pyridinfeucht

wasserfreie Pyridincellulose bzw. Acetoncellulose und Pyridinhydrat bzw. Acetonhydrat über (Formel III). Wenn diese hydratisierten Lösungsmittelmoleküle durch öfteres Erneuern des betreffenden Lösungsmittels vollständig aus der Cellulose verdrängt sind, dann sind die Zwischenräume zwischen den Cellulosemolekülen mit den reinen wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln erfüllt. Letztere können ihrerseits wieder

durch wasserunlösliche organische Lösungsmittel, die mit Wasser kein Hydrat bilden, verdrängt werden, so daß dann die Zwischenräume mit solchen Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff erfüllt sind.

Man sollte nun erwarten, daß diese zwischen den Celluloseketten eingelagerten organischen Lösungsmittelmoleküle besonders leicht aus der Cellulosefaser im Vakuum entfernt werden können, und zwar leichter als das Wasser selbst, da ja diese rein homöopolaren Lösungsmittelmoleküle nicht durch Nebenvalenzen an die Glucosereste gebunden sind. Erstaunlicherweise ist dies nun nicht möglich; denn es bleibt in den mercerisierten Cellulosen ungefähr ein homöopolares Lösungs-



Formel IV
Aktive Pyridin-Inklusionscellulose, trocken

mittelmolekül auf 5—14 Glucosereste inkludiert, das auch im Hochvakuum nicht entfernt wird. Da eine chemische Bindung zwischen den homöopolaren organischen Lösungsmittelmolekülen und den Cellulosemolekülen nicht vorliegen kann, so muß man annehmen, daß die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Celluloseketten eingeklemmt sind und aus sterischen Gründen nicht herauswandern können, wie dies Formel IV veranschaulicht.

Gerade infolge des Umstandes, daß die Lösungsmittelmoleküle nicht wie das Wasser nebenvalenzartig an Glucosereste gebunden sind, können sie auch nicht von einer Hydroxylgruppe des einen Glucoserestes zu der des nächsten wandern und dadurch nicht an die Oberfläche gelangen. Bei denjenigen organischen Lösungsmitteln, die ähnlich wie das Wasser durch Nebenvalenzen an die Hydroxylgruppen gebunden sind, wie Methylalkohol, ist dagegen ein Herauswandern des Lösungsmittels möglich; darum werden diese

Lösungsmittel nicht inkludiert. Anders ist es bei Propylalkohol, dessen Nebenvalenzen nicht mehr zu koordinativen Bindungen mit den Hydroxylgruppen der Glucosereste befähigt sind. Dieser kann deshalb in die Cellulose inkludiert werden[1]).

Diese Einklemmung von Lösungsmittelmolekülen zwischen die Fadenmoleküle der Cellulose macht es den Hydroxylgruppen der Glucosereste benachbarter Cellulosemoleküle unmöglich, sich gegenseitig koordinativ zu binden, wie dies bei der reinen Cellulose, die durch Entwässern von Cellulosehydrat entsteht, der Fall ist; denn zwei benachbarte Fadenmoleküle werden durch das Einklemmen dieser organischen Lösungsmittelmoleküle so weit voneinander entfernt, daß eine koordinative Bindung der Hydroxylgruppen nicht mehr erfolgen kann. Deshalb sind die Hydroxylgruppen in diesen „Inklusionscellulosen" gegen Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch reaktionsfähig[2]) zum Unterschied von den trockenen reinen Cellulosen, die äußerst langsam acetyliert werden[3]).

Ungeklärt bleibt allerdings noch eine Reihe Beobachtungen, so z. B. die, daß die Zellwolle, die nur relativ wenig Lösungsmittelmoleküle inkludiert, besonders rasch acetyliert wird. Weiter bleibt unverständlich, warum die nativen Cellulosen durch Inklusion von organischen Lösungsmitteln nicht in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt werden.

Die Inklusion von organischen Lösungsmittelmolekülen in die Cellulose ist eine typisch makromolekulare Eigenschaft, da sie bei niedermolekularen Stoffen ähnlichen Baues nicht auftritt; sie ist an das Vorliegen von Fadenmolekülen gebunden;

---

[1]) Daß Methylakohol stärkere Nebenvalenzen besitzt als Propylalkohol, erkennt man schon daran, daß eine Reihe Salze mit Krystall–Methylalkohol, nicht aber mit Krystall-Propylalkohol existieren.

[2]) Vgl. Einlagerung v. Salzen in Cellulose zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit A.P. 2172447.

[3]) Die Acetylierung der aktiven Cellulosen erfolgt nur rasch mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid–Pyridin bzw. Essigsäureanhydrid und Triäthylamin, relativ langsam dagegen mit reinem Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von Essigsäureanhydrid–Benzol oder anderen organischen Lösungsmitteln. Doch soll an dieser Stelle der Acetylierungsvorgang noch nicht näher behandelt werden.

es wird darum von Interesse sein, zu erforschen, von welchem Polymerisationsgrad ab sich in eine Cellulose organische Lösungsmittel inkludieren lassen. Weiter muß untersucht werden, ob auch in Cellulosederivate geeignete Lösungsmittel inkludiert werden können und ob auch bei anderen Stoffen mit Fadenmolekülen solche Inklusionen sich durchführen lassen.

Biologisch kann eine ähnliche Inklusion von niedermolekularen Stoffen zwischen den Fadenmolekülen von Linearproteinen von erheblicher Bedeutung sein; denn es ist nicht ausgeschlossen, daß ein solcher Eiweißstoff, dessen reaktionsfähige Gruppen durch zwischenmolekulare Bindungen zwischen benachbarten Fadenmolekülen reaktionsträge sind, durch Inklusion von niedermolekularen Stoffen in eine reaktionsfähige Form verwandelt wird. Es ist darum von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch bei solchen Eiweißstoffen eine Inklusion von organischen Lösungsmittelmolekülen durchführen läßt.

Dem Reichsforschungsrat, ebenso der Wirtschaftsgruppe für Textilindustrie spreche ich für die Bereitstellung von Mitteln den besten Dank aus.

Staudinger.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen Bernhard. v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany